Série B
N° d'ordre : 20
N° de série: 18
N° d'enregistrement C.N.R.S.
A.O. 8756

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean SALA-PALA

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT STEREOCHIMIQUE DES COMPOSES DE COORDINATION DU VANADIUM(IV) et (V) et du TITANE(IV).

Soutenue le 14 mars 1974 devant la Commission d'Examen :

Président	M. L. BELLON, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,
Examinateurs	M. P. HAGENMULLER, Professeur à l'Université de Bordeaux I,
	M. J. DEHAND, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg,
	M. J.E. GUERCHAIS, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale.

1974

Série B
N° d'ordre : 20
N° de série: 18
N° d'enregistrement C.N.R.S.
A.O. 8756

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean SALA-PALA

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT STEREOCHIMIQUE DES COMPOSES DE COORDINATION DU VANADIUM(IV) et (V) et du TITANE(IV).

Soutenue le 14 mars 1974 devant la Commission d'Examen :

Président	M. L. BELLON, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,
	M. P. HAGENMULLER, Professeur à l'Université de Bordeaux I,
Examinateurs	M. J. DEHAND, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg,
	M. J.E. GUERCHAIS, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale.

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Président : M. QUERRE Julien

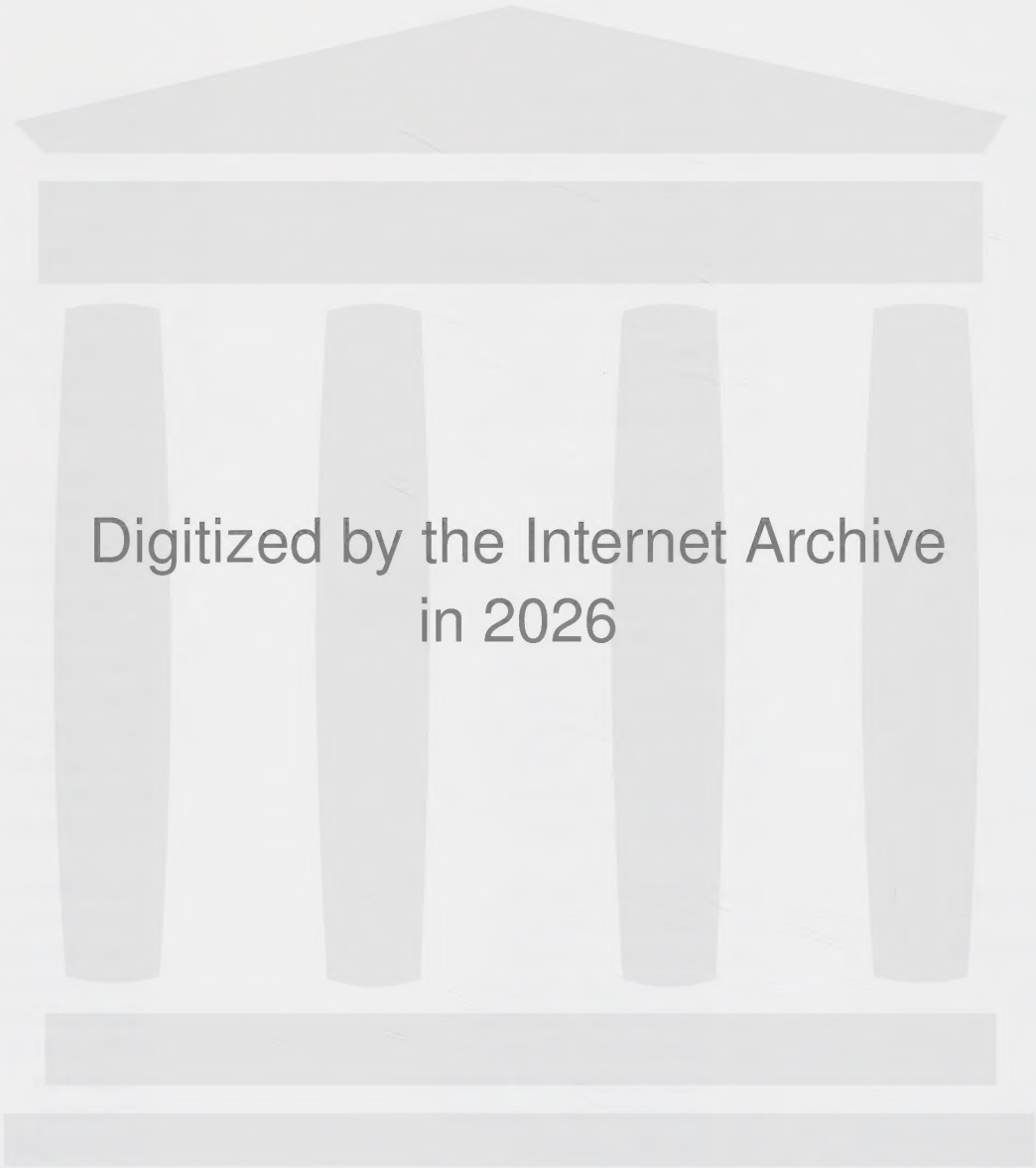
U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer,
Directeur : M. COURTOT Pierre (Chimie)

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles,
Directeur : Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline (Chimie).

Professeurs :	M. BELLON Louis	TP (Chimie)
	M. BOCLE Jean	T (Mathématiques)
	M. COURTOT Pierre	T (Chimie)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline	TP (Chimie)
	M. DIDIER Jean	T (Géologie)
	M. GUERCHAIS Jacques	TP (Chimie)
	M. JOHANNIN Pierre	T (Physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP (Biologie Végétale)
	M. PERESSE Joseph	T (Physique)
	M. QUERRE Julien	T (Mathématiques)
	M. SAUMAGNE Pierre	T (Chimie)
Professeurs sans chaire :	M. BABIN Claude	(Géologie)
	M. BERTHE Guy	(Mathématiques)
	M. GENIN Robert	(Physique)
	Mme GENIN-GAUCHER Janine	(Physique)
	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée	(Physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline	(Biologie Animale)
	M. LE FLOCH Jean	(Océanographie)
	M. PENOT Michel	(Biologie Végétale)
	M. PEYRAUD Claude	(Biologie Animale)
	M. SERPOLAY Roger	(Physique)
	M. STURTZ Georges	(Chimie)
	M. WOLFF Claude	(Physique)
Maîtres de Conférences :	M. BOLLEY Pierre	(Mathématiques)
	M. BROISE Michel	(Mathématiques)
	M. BRUTER Claude	(Mathématiques)
	M. CARVALLO Michel	(Mathématiques)
	M. GLEMAREC Michel	(Zoobiologie)
	M. GRAVELLE Michel	(Géologie)
	M. GUGLIELMETTI Robert	(Chimie)
	M. LAURANSAN Jacques	(Chimie)
	M. LUCAS Albert	(Biologie Animale)
	M. PELHATE Joseph	(Biologie Végétale)
	M. PICART Elie	(Physique)
	M. QUIVY Denis	(Physique)
	M. RENOUX André	(Physique)
	M. TOURNEMINE Georges	(Mathématiques)

Mme GODET-THOBIE Christiane : Chargée d'Enseignement

M. PRIOL Yves : Secrétaire Général de l'Université


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545812_0006

A mes parents,

Témoignage de reconnaissance et d'affection,

A ma femme et à ma fille,

Témoignage de profonde affection,

A tous ceux qui me sont chers.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Bretagne Occidentale sous la direction de Monsieur le Professeur J.E. GUERCHAIS. Je suis heureux d'exprimer à mon Maître ma profonde reconnaissance pour les conseils constants et judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer et qui m'ont permis de mener à bien cette étude. Qu'il trouve ici le témoignage de ma respectueuse gratitude pour la formation de chercheur et d'enseignant qu'il m'a permis d'acquérir.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur L. BELLON, de l'Université de Bretagne Occidentale, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Messieurs les Professeurs P. HAGENMULLER, de l'Université de Bordeaux I, et J. DEHAND, de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, ont accepté, malgré leurs nombreuses occupations, de se déplacer à Brest pour juger ce travail. Je leur adresse mes plus respectueux remerciements pour l'honneur qu'ils me font en participant à la commission d'examen.

Que Monsieur le Professeur A.J. EDWARDS et Monsieur D.R. SLIM, de l'Université de Birmingham, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide qu'ils m'ont obligeamment apportée en déterminant la structure cristalline de deux composés.

Je remercie également Mademoiselle E. GENTRIC et Monsieur J.Y. LE GALL, de l'Université de Bretagne Occidentale, pour leur compétence technique dans l'enregistrement des spectres infrarouges et R.M.N.

Enfin, il m'est agréable de dire à tous mes collègues de laboratoire combien j'ai apprécié le climat de coopération amicale qui y règne. Qu'ils soient assurés, ainsi que toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, de ma profonde sympathie.

E R R A T A

page 4 8e ligne lire $\{VOF_3\}$ polymère (2 ponts F) au lieu de (1 pont F)

9e ligne lire $K_2\{VO_2F_3\}$ polymère (1 pont F) au lieu de (2 ponts F)

page 70 2e ligne lire $K_2\{Ti_2O(O\text{-}O)_2(dipic)_2(H_2O)_2\},3H_2O$ au lieu de $K_2\{TiO(O\text{-}O)_2(dipic)_2(H_2O)_2\},3H_2O$.

page 79 2e ligne lire $\nu_{(TiO_2)}$ au lieu de $\nu_{(TiO)}$.

page 89 3e ligne (à partir du bas), lire l'atome d'oxygène du groupement TiO au lieu de l'atome du groupement TiO.

page 94 Dans le tableau III, pour l'attribution proposée, lire $\nu_{(TiO)}$ au lieu de $\nu_{(CO)}$.

page 105 ajouter, pour le dérivé $\{Ti_2O(NCS)_2(acac)_4\}$, les valeurs suivantes :

$\alpha = 97°10' \pm 30'$ $\beta = 114°0' \pm 30'$ $\gamma = 97°30' \pm 10'$

page 108 dernière ligne lire référence (157) au lieu de (159).

page 113 12e ligne lire (figure 5) au lieu de (figure 4).

page 149 8e ligne (à partir du bas) lire V = O au lieu de V-O.

page 156 5e ligne (à partir du bas) lire $(pyH)\{VOF(C_2O_4)(H_2O)_2\}$ au lieu de $(pyH)_2\{VOF(C_2O_4)(H_2O)_2\}$.

page 172 18e ligne même remarque que pour la page 156

12e ligne (à partir du bas) lire monomère au lieu de monomène.

S O M M A I R E

Pages

Liste des principales abréviations et notations.

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I - OXOTRIFLUORO ET DIOXOFLUOROCOMPLEXES MOLECULAIRES DU VANADIUM(V). COMPARAISON AVEC LE TITANE(IV), LE CHROME(VI) ET LE NIOBIUM(V)..... 8

Introduction 9
Résultats 10
Discussion 19
Comparaison avec le titane(IV) et le chrome(VI). 25
Comparaison avec le niobium(V) 27
Conclusion 34
Partie expérimentale 35

CHAPITRE II - TETRAFLUOROCOMPLEXES DU TITANE(IV) ET OXOTRIFLUOROCOMPLEXES DU VANADIUM(V) AVEC LES β-DICETONES. SUBSTITUTION DE LA MOLECULE D'EAU DANS LE COMPLEXE $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$..... 40

Introduction 41
A. Etude des complexes avec les β-dicétones
Résultats 42
Discussion 50

Pages

B. Substitution de la molécule d'eau dans le complexe $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$ 57

Conclusion 62
Partie expérimentale 63

CHAPITRE III - PEROXOCOMPLEXES DU TITANE(IV) 68

Introduction 69
Résultats 70
Discussion 79
Conclusion 84
Partie expérimentale 85

CHAPITRE IV - ISOTHIOCYANATOCOMPLEXES DU TITANE(IV) ... 88

Introduction 89
Résultats 90
Discussion 106
Conclusion 113
Partie expérimentale 114

CHAPITRE V - COMPLEXES DE L'OXOVANADIUM(IV) ET DU TITANE(IV) AVEC DES IONS ORGANIQUES A ATOMES D'OXYGENE COORDINATEURS 121

A. Oxomalonato et oxomaléatocomplexes du vanadium(IV).. 122
Introduction 122
Résultats 123
Discussion 133

B. μ-oxalatocomplexes de l'oxovanadium(IV) et du titane(IV) 138
Introduction 138
Résultats et discussion 141

Pages

C. Oxalatovanadate(IV) 150
Introduction 150
Résultats et discussion 150

Conclusion 156
Partie expérimentale 157

ANALYSES ET APPAREILLAGE 163

CONCLUSION GENERALE 167

BIBLIOGRAPHIE 175

LISTE DES PRINCIPALES ABREVIATIONS ET NOTATIONS

- Les notations AA, BB et CC représentent des coordinats bidentés portant respectivement les charges 0, -1, -2, tandis que L schématise un coordinat monodenté neutre.

- abréviations pour les groupes organiques

phen = ortho-phénanthroline = $C_{12}H_8N_2$

bpy = 2,2'dipyridyle = $C_{10}H_8N_2$

$bpyO_2$ = N,N'oxyde de 2,2'dipyridyle = $C_{10}H_8N_2O_2$

pyO = N oxyde de pyridine = C_5H_5NO

picO = N oxyde de picoline = $p\text{-}CH_3\text{-}C_5H_4NO$

lutO = N oxyde de lutidine = $C_7H_9NO = (CH_3)_2C_5H_3NO$

dmso = diméthylsulfoxyde = $(CH_3)_2SO$

acac = ion acétylacétonate = $(CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH_3)^-$

bzac = ion benzoylacétonate = $(C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH_3)^-$

dbm = ion conjugué du dibenzoylméthane = $(C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C_6H_5)^-$

btfa = ion benzoyltrifluoroacétonate = $(C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CF_3)^-$

ttfa = ion thénoyltrifluoroacétonate = $(C_4H_3S\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CF_3)^-$

ox = ion oxalate = $(COO\text{-}COO)^{2-}$

malon = ion malonate = $(COO\text{-}CH_2\text{-}COO)^{2-}$

mal = ion maléate = $cis(COO\text{-}CH{=}CH\text{-}COO)^{2-}$

acet = acétone

ϕ_3PO = oxyde de triphénylphosphine = $(C_6H_5)_3PO$

ϕ_3AsO = oxyde de triphénylarsine = $(C_6H_5)_3AsO$

- Notations utilisées en spectroscopies infrarouge et Raman

IR = infrarouge

R = Raman

ν = vibration de valence

γ = vibration de déformation hors du plan

δ = vibration de déformation dans le plan

w = vibration d'oscillation ("wagging")

r = vibration de balancement ("rocking")

s = symétrique as = asymétrique

Pour les attributions infrarouges, la notation + indique un couplage tandis que la notation "et" caractérise une superposition fortuite des absorptions.

- Notations indiquant les intensités

TF = très fort

F = fort

MF = moyen fort

M = moyen

Mf = moyen faible

f = faible

tf = très faible

ép = épaule.

INTRODUCTION GENERALE

Le titane (Z=22) et le vanadium (Z=23), voisins dans la classification périodique des éléments, présentent de ce fait des chimies comparables sur plusieurs points. Un haut degré d'oxydation, une sous-couche "d" vide ou contenant un seul électron, une petite taille (rayons ioniques pour la coordinence six (1) V^{4+} = 0,59 Å, V^{5+} = 0,54 Å et Ti^{4+} = 0,60 Å), une faible polarisabilité et un potentiel d'ionisation élevé,confèrent au vanadium(IV) et (V) et au titane(IV) un caractère très marqué d'acide dur au sens de PEARSON (2 à 5). De ce fait, leurs complexes les plus stables sont obtenus avec les bases dures, c'est-à-dire celles dont l'atome coordinateur est peu polarisable et très électronégatif; les forces entre ion métallique et coordinat sont de nature essentiellement ionique et la stabilité varie généralement dans l'ordre :
$F \gg Cl > Br > I$, $O \gg S > Se > Te$ et $N \gg P > As$.

Parmi les analogies les plus évidentes, et en nous limitant au vanadium(IV) et (V) et au titane(IV) étudiés dans ce mémoire, nous notons d'abord la formation aisée de complexes peroxydés (6,7) qui se traduit en milieu acide par l'apparition d'une coloration orangée intense, et ensuite la grande stabilité des degrés d'oxydation quatre (7). Cette dernière propriété implique que les produits obtenus possèdent souvent des formules de même type et sont quelquefois isostructuraux. Nous citerons seulement quelques exemples où M représente le vanadium et le titane : $\{MX_4\}$ (X = F,Cl,Br) (7,8), $\{MX_4L_2\}$ (X = F,Cl; L = py,dmso) (9 et 10), $\{MO(acac)_2\}$ (11 à 14), $\{M(OR)_4\}$ (R = Me,Et,Pr) (15 à 17) et $\{MCl_4(diars)_2\}$ (diars = diarsine = $C_{10}H_{16}As_2$) (18).

Plusieurs différences apparaissent cependant. Certaines sont évidentes. Ainsi l'existence de la valence cinq du vanadium permet l'obtention de complexes n'ayant pas leur homologue avec le titane. De même, à égalité de degré d'oxydation, les propriétés magnétiques, la coloration et l'allure des spectres dans l'ultraviolet et le visible ne sont pas comparables (7). Mais la dissemblance la plus importante est, sans aucun doute, la tendance très marquée du vanadium(IV) à se lier à un ion oxyde O^{2-} pour donner le groupement vanadyle VO^{2+} (7 et 19). Ce cation, le plus stable des oxocations diatomiques connus (19,20), se retrouve dans de très nombreux composés, généralement de configuration pyramidale à base carrée ou pseudo-octaédrique. La liaison vanadium-oxygène est forte et sa présence se manifeste par une absorption infrarouge intense située à 985 ± 50 cm^{-1} (21). Dans les complexes de coordination, sa participation à des chaînes demeure très rare. Elle existe néanmoins dans quelques dérivés. Il en est ainsi dans les composés $\{VOCl_2(phen)\}$ et $\{VOCl_2(bpy)\}$ (22) où la bande $\nu_{(VO)}$ a été pointée à 890 cm^{-1}, et dans le complexe {VO(salp)} (23) {salp = coordinat tétradenté= $(C_{17}H_{16}N_2O_2)^{2-}$} où des chaînes infinies de type V=O... V=O... ont été mises en évidence par diffraction X; les distances sont les suivantes $d_{V=O}$ = 1,633 Å et $d_{V...O}$ = 2,213 Å. La fréquence infrarouge est alors fortement abaissée (854 cm^{-1}). Par contre, le groupement titanyle TiO^{2+} est moins souvent rencontré (7) et s'il apparaît dans la formulation de certains composés, nous devons noter qu'il n'est pas toujours réellement présent puisque l'atome d'oxygène intervient généralement dans des ponts. Ceci se passe dans $TiOSO_4,H_2O$ (24), $\{TiO(acac)_2\}$ (11 à 14), $TiOF_2,H_2O$ (25) et $\{TiOCl_2py_2\}$ (26) dont les spectres infrarouges présentent, vers 800 cm^{-1}, un large massif caractéristique de la présence d'un pont oxygène. Ces composés sont en fait des polymères. Cependant, l'existence d'une unité monomère TiO^{2+} a été prouvée dans certains complexes comme ceux de type $\{TiOCl_2L_2\}$ (L = pic, NMe_3) (27) où la vibration de valence $\nu_{(TiO)}$ a été pointée entre 975 et 980 cm^{-1}.

Il est à remarquer que bien que plusieurs composés du vanadium et du titane aient été synthétisés depuis longtemps, les renseignements concernant leur stéréochimie sont demeurés très succincts jusqu'en 1962-1963, où des travaux de SELBIN (21) et CLARK (22) firent prendre un nouvel

TABLEAU I

STEREOCHIMIE DE QUELQUES COMPLEXES

DES OXOVANADIUM (IV) et (V) ET DU TITANE (IV).

Complexe	Polymérisation	Coord.	Géométrie	Ref.
OXOVANADIUM (V)				
$(\phi_4As)\{VO_2F_2\}$ (a)	monomère	4	tétraèdre	28
$(NH_4)_3\{VO_2(C_2O_4)_2\},2H_2O$	monomère	6	octaèdre	29
$(NH_4)\{VO(O-O)_2(NH_3)\}$	monomère	6	pyr. pentagonale	30a
$\{VOF_3\}$	polymère (1 pont F)	6	octaèdre	31
$K_2\{VO_2F_3\}$	polymère (2 ponts F)	6	octaèdre	32
$\{VO(NO_3)_3(CH_3CN)\}$	monomère	7	bipyr. pentagonale	33
$K_3\{V(O-O)_4\}$ (b)	monomère	8	dodécaèdre	34
OXOVANADIUM (IV)				
$\{VOCl_2(NMe_3)_2\}$	monomère	5	bipyr. trigonale	35
$\{VO(C_{12}H_8N_2O_2)\}$ (d)	monomère	5	pyr . base carrée	36
$Na_4\{VO(C_4H_2O_6)\}_2,12H_2O$ (e)	dimère (coordinat en pont)	5	pyr . base carrée	37
$\{VO(C_5H_7O_2)_2(p\text{-}C_6H_5\text{-}C_5H_4N)\}$ (f)	monomère	6	octaèdre	38
$\{VO(C_{17}H_{16}N_2O_2)\}$ (g)	polymère (1 pont O)	6	octaèdre	23
$\{VO(C_5H_7O_2)_2\}_2(C_4H_8O_2)$ (f) (h)	dimère (coordinat en pont)	6	octaèdre	39
TITANE (IV)				
$\{TiCl_2(C_9H_6NO)_2\}$ (i)	monomère	6	octaèdre	40
$\{TiCl_3(C_5H_7O_2)\}_2$ (f)	dimère (2 ponts Cl)	6	octaèdre	41
$\{TiO(C_5H_7O_2)_2\}_2$ (f)	dimère (2 ponts O)	6	octaèdre	42
$(NH_4)_3\{Ti(O-O)F_5\}$ (c)	monomère	7	bipyr. pentagonale	43
$\{Ti(S_2CN(C_2H_5)_2\}_4$ (j)	monomère	8	dodécaèdre	44

(a) Par isotypie avec les complexes $(\phi_4As)\{CrO_3F\}$ et $(\phi_4As)\{MnO_4\}$.

(b) Par isotypie avec le dérivé $K_3\{Cr(O-O)_4\}$.

(c) Par isotypie avec le composé $(NH_4)_3\{ZrF_7\}$.

Tous les autres résultats se rapportent à des études cristallographiques complètes.

(d) $(C_{12}H_8N_2O_2)^{2-}$ = ion N,N'éthylènebis(acétylacétoneiminate) (e) $(C_4H_2O_6)^{4-}$ = ion tartatre

(f) $(C_5H_7O_2)^-$ = acac (g) $(C_{17}H_{16}N_2O_2)^{2-}$ = N,N'propylènebis(salicylaldiminate)

(h) $C_4H_8O_2$ = dioxanne (i) $(C_9H_6NO)^-$ = ion 8-quinolinate

(j) $\{S_2CN(C_2H_5)_2\}^-$ = N,N diéthyldithiocarbamate

essor à la chimie de ces éléments. Depuis cette date, de nombreuses études physiques ont été entreprises. Les résultats font apparaître une grande variété de géométries, caractérisées par un degré de polymérisation et une coordinence de l'ion central différents. A titre d'exemple, nous donnons, dans le tableau I, les caractéristiques principales de quelques dérivés, obtenues lors de la détermination de leur structure cristalline par diffraction X.

Signalons que ces travaux portent essentiellement sur l'oxo-vanadium(IV), les chimies du titane(IV) et surtout du vanadium(V) présentant encore de nombreuses lacunes.

Aussi, nous nous sommes proposés de mettre en évidence de nouveaux modes de coordination de ces cations métalliques et d'en analyser la stéréochimie par l'emploi de plusieurs techniques expérimentales (conductivité, spectroscopies infrarouge, Raman, dans l'ultraviolet et le visible, magnétisme, résonance magnétique nucléaire (^{1}H) et (^{19}F), diffraction X).

Ce problème s'avère d'un intérêt certain, non seulement du point de vue théorique, mais aussi du point de vue pratique. On connaît en effet le rôle particulièrement important joué par les complexes métalliques dans des domaines aussi divers que la catalyse (45,46) les colorants (47) et la biochimie (48) par exemple.

Afin de complexer les acides durs que sont les cations VO^{3+}, VO_2^{+}, VO^{2+} et Ti^{4+}, plusieurs séries de ligands ont été retenues. Tous ont pour atomes coordinateurs des bases dures, oxygène ou azote. Les bases azotées (phen,bpy) sont de bons donneurs σ et en général accepteurs π (49). En fait, leur grande polarisabilité leur permet de s'adapter aux exigences de l'ion métallique auquel elles sont liées et dans les cas étudiés ici - configuration électronique en d^{o} ou d^{1} - il est vraisemblable que l'effet accepteur soit faible ou nul. Tous les autres coordinats utilisés présentent une ou deux unités XO, ainsi le diméthylsulfoxyde ($\geq S\rightarrow O$) et les oxydes de triphénylphosphine ($\geq P\rightarrow O$) et de triphénylarsine ($\geq As\rightarrow O$). Les oxydes d'amines aromatiques ($\geq N^{+}\rightarrow O^{-}$) ($bpyO_2$, picO et pyO) possèdent une réactivité plus marquée que ceux d'amines aliphatiques, par suite de la conjugaison des électrons $2p_{\pi}$ de l'oxygène avec les électrons du ou des hétérocycles (50). Selon la nature de l'atome nucléaire, ils peuvent se comporter en donneur ou en accepteur (51). Dans le cas présent, et pour la

même raison que celle signalée ci-dessus, la première de ces éventualités est plus probable. Quant à l'acétylacétone et ses dérivés ($\geq C=O$), ils ne possèdent pas d'orbitales π vides (52) et conduisent, par conséquent, à des transferts de charge dans le sens chélate → ion métallique.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le titane(IV) et le vanadium(IV) présentent plusieurs analogies. Par contre, le rapprochement du titane(IV) et du vanadium(V) a peu souvent été réalisé. Compte-tenu de la différence des degrés d'oxydation, il nécessite une variation de charge pour les coordinats fixés sur l'ion métallique. Ainsi à l'entité TiF_4 correspondra l'entité isoélectronique VOF_3. La comparaison de ces deux groupements constituera l'essentiel des travaux rapportés dans les chapitres I et II.

Le chapitre I sera consacré à des composés moléculaires. Alors que les dérivés $\{TiF_4L_2\}$ et $\{TiF_4(AA)\}$ avaient fait l'objet de plusieurs études (10,53), leurs homologues du vanadium(V) $\{VOF_3L_2\}$ et $\{VOF_3(AA)\}$ n'étaient pas encore signalés, sans doute parce que l'insolubilité de VOF_3 dans les solvants organiques rendait impossible une préparation parallèle.

Des procédés de synthèse différents nous ont permis de montrer que le coordinat fluor stabilise les deux oxocations VO^{3+} et VO_2^+, l'entourage de l'atome nucléaire étant complété par les atomes coordinateurs des ligands organiques. A titre comparatif, nous analyserons également le comportement du niobium(V) et du chrome(VI).

Les β-dicétones, complexants efficaces, ne se rencontraient jusqu'à présent que dans des dérivés moléculaires du titane(IV) et du vanadium(V). Dans le chapitre II, nous montrerons qu'elles peuvent conduire également aux anions complexes $\{TiF_4(BB)\}^-$ et $\{VOF_3(BB)\}^-$. La résonance magnétique nucléaire (^{19}F) des composés du titane(IV) permettra l'obtention de données intéressantes sur les transferts p_π-d_π et sur la substitution de la molécule d'eau de l'ion $\{TiF_5(H_2O)\}^-$.

La formation, en milieu acide, d'espèces peroxydées du titane(IV) et du vanadium(V), constitue, compte-tenu de leur couleur caractéristique, la méthode analytique la plus simple pour la détermination qualitative de ces éléments. De manière assez paradoxale, surtout lorsque l'on connaît le

rôle que peuvent jouer de tels complexes, les renseignements au sujet des composés peroxydés contenant un groupement organique demeuraient très limités. C'est pourquoi il a semblé intéressant de mettre en évidence des dérivés peroxotitane(IV) où l'entourage de l'ion central est assuré conjointement par des coordinats organiques (phen,bpy,picO) et inorganiques $\{(O\text{-}O)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, F^-, $H_2O\}$. Cette étude fera l'objet du chapitre III.

Associés à des tri-alkylaluminium(III) $\{AlR_3\}$, les tétra-alkoxotitane(IV) $\{Ti(OR)_4\}$ sont utilisés comme catalyseurs dans les réactions de polymérisation et ont de ce fait été l'objet de nombreux travaux. Cependant, un nombre restreint de leurs complexes de coordination ont été étudiés et en particulier la présence simultanée des ligands OR et NCS n'avait à notre connaissance jamais été signalée. Nous montrerons dans le chapitre IV que cette coexistence est possible. Des dérivés dimères du titane(IV) contenant le groupe NCS et une β-dicétone seront également décrits.

Du fait de l'existence de quatre atomes d'oxygène, les anions $(COO\text{-}R\text{-}COO)^{2-}$ peuvent théoriquement intervenir en tant que ligand mono, bi, tri ou tétradenté. De nouveaux complexes de l'oxovanadium(IV) nous permettront de comparer, sous leur forme bidentée, les chélates malonate, maléate et oxalate. Le comportement de ce dernier en pont tétradentate sera analysé dans des dérivés du vanadyle et du titane(IV). Ces résultats seront rassemblés dans le chapitre V.

CHAPITRE I

OXOTRIFLUORO ET DIOXOFLUOROCOMPLEXES MOLECULAIRES DU VANADIUM (V).

COMPARAISON AVEC LE TITANE (IV), LE CHROME (VI) ET LE NIOBIUM (V).

INTRODUCTION

Dans leur ouvrage sur les halogénures métalliques, COLTON et CANTERFORD (54) indiquent que les chlorures, bromures et iodures des métaux de transition réagissent avec une grande variété de molécules organiques mais que les réactions faisant intervenir les fluorures sont beaucoup moins nombreuses. Cette remarque demeure valable pour les oxo-halogénures. Ainsi, avec le molybdène (VI), si les dérivés chlorés $\{MoO_2Cl_2L_2\}$ (L = ϕ_3PO, CH_3CN, dmso, py) et $\{MoO_2Cl_2(AA)\}$ (AA = phen, bpy) (55 à 57) ont été synthétisés dès 1961, ce n'est qu'en 1970 que KERGOAT et GUERCHAIS (58) ont signalé leurs homologues fluorés. Avec le vanadium (V) et le niobium (V), on connaît les oxotrihalogénocomplexes de type $\{MOX_3(AA)\}$ et $\{MOX_3L_2\}$ (pour M = V: X = Cl; AA = phen, bpy; L = Cl_3PO, dmso,... pour M = Nb : X = Cl,Br; AA = phen, bpy) (59 à 61) mais le groupement MOF_3(M = V, Nb) n'a, jusqu'à présent, jamais été stabilisé par l'addition d'une molécule organique. Dans le cas du vanadium, cette "anomalie" est certainement à attribuer en grande partie à la différence de nature entre $VOCl_3$ et VOF_3. Alors que le premier est liquide, le second existe à l'état solide et son insolubilité dans les solvants organiques ne permet pas la synthèse des dérivés fluorés par un procédé semblable à celui appliqué dans le cas du coordinat "chloro".

L'existence d'espèces oxofluorées du vanadium (V) dans les solutions fluorhydriques d'hémipentoxyde de vanadium V_2O_5 a été mise en évidence par deux méthodes physiques différentes. Lors d'une étude par RMN (^{51}V), HATTON et coll. (62) signalent l'ion $\{VOF_4\}^-$ (dans HF 48%) tandis que GRIFFITH et WICKINS (63) caractérisent l'ion $\{VOF_4(H_2O)\}^-$

(dans HF 40%) par spectroscopies infrarouge et Raman. Ces auteurs ont cependant noté une bande infrarouge supplémentaire à 989 cm^{-1} et l'ont attribuée à la vibration de valence $\nu_{(VO)}$ de la molécule $\{VOF_3(H_2O)_2\}$. Cette dernière remarque nous a incités à additionner des coordinats aux solutions fluorhydriques de V_2O_5 afin de provoquer la substitution des molécules d'eau par des molécules organiques et d'assurer la précipitation. Nous avons ainsi obtenu les complexes de formule $\{VOF_3(AA)\}$ (AA = phen, $bpyO_2$), $\{VOF_3L_2\}$(L = pyO, picO) et $\{VO_2F(bpy)\}$ (forme A). Dans un second temps, nous avons isolé, en opérant par dissolution dans l'acétonitrile des dérivés $(\phi_4As)\{VO_2F_2\}$ (28), $(Et_4N)\{VOF_4(H_2O)\}$ (cf. chapitre II) et $\{VOF_3(picO)_2\}$, HF, les composés $\{VO_2F(phen)\}$ et $\{VO_2F(bpy)\}$ (forme B).

Nous avons ensuite analysé le comportement des cations Ti(IV), Cr(VI) et Nb(V) ; en particulier le procédé de synthèse d'oxofluoro-complexes en milieu fluorhydrique a été étendu au niobium. Après addition de dmso à une solution fluorhydrique d'hémipentoxyde de niobium(V), suivie d'une évaporation partielle de solvant, le dérivé $\{NbOF_3(dmso)_2\}$ précipite. Ce produit nous a servi de matière première lors de la préparation, en milieu non-aqueux, des composés $\{NbOF_3(\phi_3PO)_2\}$, $\{NbOF_3(\phi_3AsO)_2\}$ et $\{NbOF_2(acac)\}_2$.

RESULTATS

1. Conductivité

Afin de savoir si le fluor se trouve à l'état d'ion ou de coordinat, le comportement des composés en solutions aqueuse et organiques (éthanol, acétonitrile, nitrométhane et nitrobenzène) a été analysé par conductimétrie (tableau I).

TABLEAU I

VALEURS DES CONDUCTIVITES MOLAIRES Λ en $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ (à 10^{-3}M)

Composés	H_2O	CH_3CN
$\{VOF_3(phen)\}$	370	31
$\{VOF_3(bpyO_2)\}$	480	61
$\{VOF_3(picO)_2\}$,HF	597	79
$\{VOF_3(pyO)_2\}$	393	68
$\{VO_2F(phen)\}$	trop peu soluble	
$\{VO_2F(bpy)\}$ (A)	80	15
$\{VO_2F(bpy)\}$ (B)	96	13
Complexes moléculaires		5 à 25
Electrolyte 1:1	80 à 150	120 à 180
Electrolyte 3:1	360 à 450	

Dans les solvants organiques cités, ces mesures mettent en évidence des conductivités faibles, en général comprises entre celles attendues pour un électrolyte 1:1 et un non-électrolyte (65). Elles indiquent que les complexes possèdent une structure moléculaire et qu'ils se dissocient partiellement en solution. Cette décomposition varie avec le solvant (elle est minimale dans l'acétonitrile) et avec la molécule organique (elle est supérieure lorsque les atomes coordinateurs du ou des ligands sont des "oxygène"). Ces résultats, en accord avec ceux de l'analyse centésimale, montrent que l'on aboutit à des ensembles structuraux totalement différents de ceux obtenus par SATHYANARAYANA et coll. (66,67) où l'o-phénanthroline et la dipyridyle intervenaient en tant que cation.

Dans l'eau, la décomposition est nette : les valeurs trouvées se situent dans le domaine habituel des électrolytes 1:1 pour les complexes "dioxofluoro" et 3:1 pour les "oxotrifluoro" (64). Par suite de l'existence de la molécule d'acide fluorhydrique de cristallisation, le composé avec l'oxyde de picoline donne une conductivité supérieure.

2. Etude infrarouge

La présence, dans le domaine 500-650 cm^{-1}, d'une ou plusieurs bandes intenses non attribuables au coordinat organique, corrobore l'existence de liaison vanadium-fluor (tableau II). Pour le dérivé $K_3\{VO_2F_4\}$, GRIFFITH et WICKINS (68) ont pointé à 573, 549 et 520 cm^{-1}, les absorptions correspondant aux vibrations de valence $\nu_{(VF)}$. Alors que le groupement VO des oxotrifluorocomplexes se manifeste par un pic fort et fin entre 950 et 1000 cm^{-1}, à l'entité VO_2, existant dans les deux formes de $\{VO_2F(bpy)\}$, correspondent deux bandes larges, situées vers 930 et 850-870 cm^{-1}, et une autre beaucoup moins intense vers 955 cm^{-1} (tableau II). Les spectres des deux variétés sont très voisins et diffèrent essentiellement par la position de l'absorption de plus basse fréquence (figure 1). Par contre, celui de $\{VO_2F(phen)\}$ est beaucoup plus fourni dans le domaine 850-950 cm^{-1} (figure 2). Dans tous les cas, une vibration de déformation $\delta_{(VO)}$ a été pointée vers 340 cm^{-1}, en accord avec les travaux de GRIFFITH et coll. (68).

Les dédoublements et déplacements des pics dus à l'o-phénanthroline et à la dipyridyle sont comparables à ceux que nous décrirons dans le chapitre III, prouvant ainsi la coordination à l'ion métallique. L'abaissement de la fréquence $\nu_{(NO)}$ et la modification très faible de $\delta_{(NO)}$ par rapport à la forme non liée indiquent la formation de la liaison vanadium-molécule à oxygène coordinateur (69 à 72) (tableau II).

TABLEAU II

POSITIONS (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DE CERTAINES ABSORPTIONS INFRAROUGES

Composé	$\nu_{(VO)}$ ou $\nu_{(VO_2)}$	$\nu_{(VF)}$	$\delta_{(VO)}$ ou $\delta_{(VO_2)}$	autres bandes
$\{VOF_3(phen)\}$	980 TF	638 TF 569 TF	340 F	
$\{VOF_3(bpyO_2)\}$	980 TF	615 TF 630 ep.	338 F	1244 M, 1227 F, 1208 F: $\nu_{(NO)}$ 852 F, 838 M: $\delta_{(NO)}$ (b)
$\{VOF_3(picO)_2\}$,HF	995 TF* 956 F	595 TF	335 F	1205 TF, 1181 F : $\nu_{(NO)}$ 855 F, 830 F : $\delta_{(NO)}$ (c)
$\{VO_2F(phen)\}$	948 M 929 TF 920 F 898 TF 855 TF	586 TF	336 F	
$\{VO_2F(bpy)\}$ (A)	954 M 938 TF 872 TF (a)	589 TF 580 TF	340 F	
$\{VO_2F(bpy)\}$ (B)	955 M 932 TF 927 ep. 848 TF	585 TF	336 TF	

* attribution incertaine

(a) en Raman, les absorptions $\nu_{(VO_2)}$ ont été notées à 955 tf, 943 TF, 860 TF

(b) valeurs notées dans le coordinat libre : $\nu_{(NO)}$ = 1255 TF, $\delta_{(NO)}$ = 851 M, 839 F

(c) valeurs notées dans le coordinat libre : $\nu_{(NO)}$ = 1245 TF, $\delta_{(NO)}$ = 852 F, 829 ep.

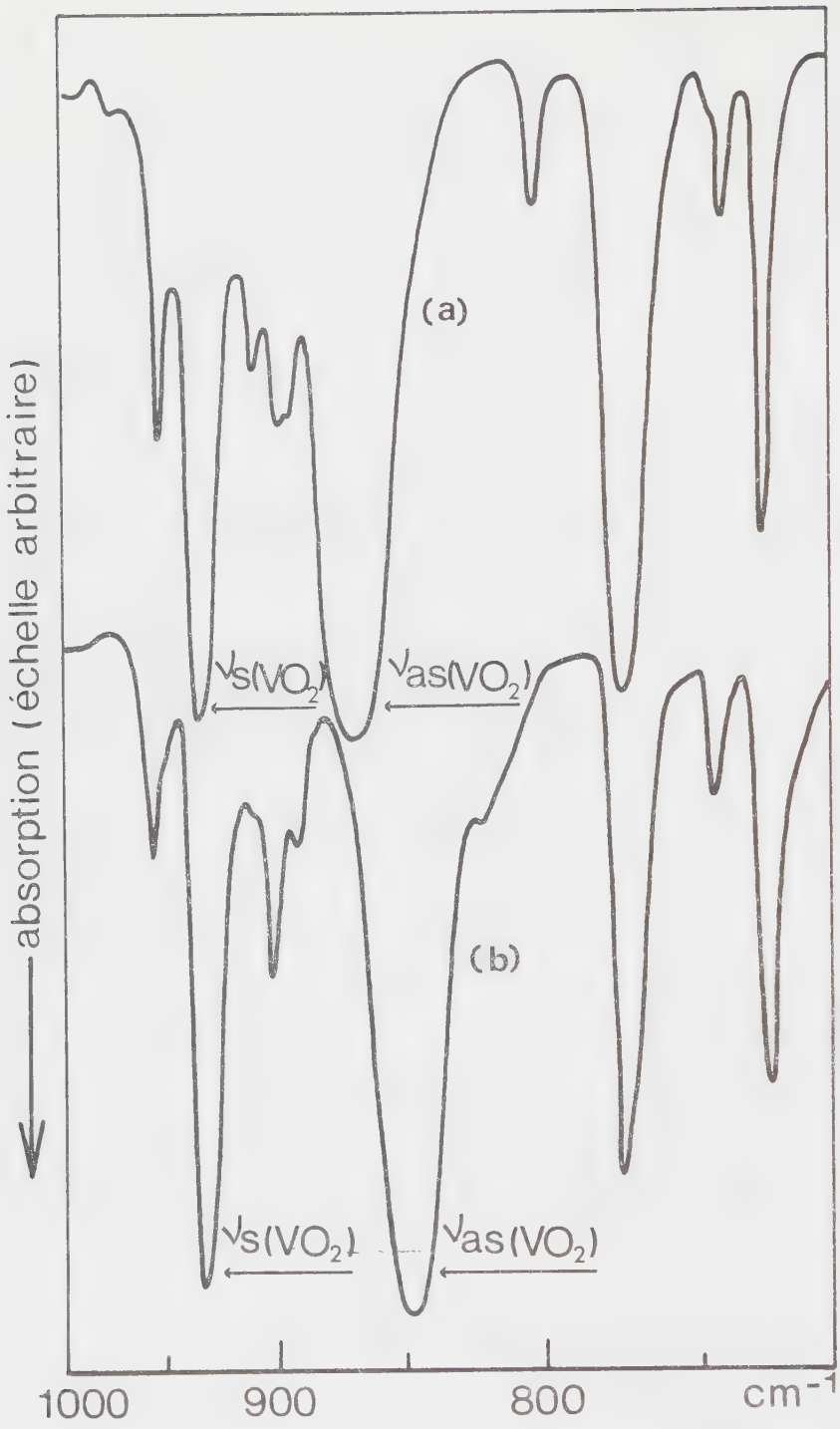


Figure 1 - Spectres infrarouges des deux formes de $\{VO_2F(bpy)\}$

a : forme A b : forme B

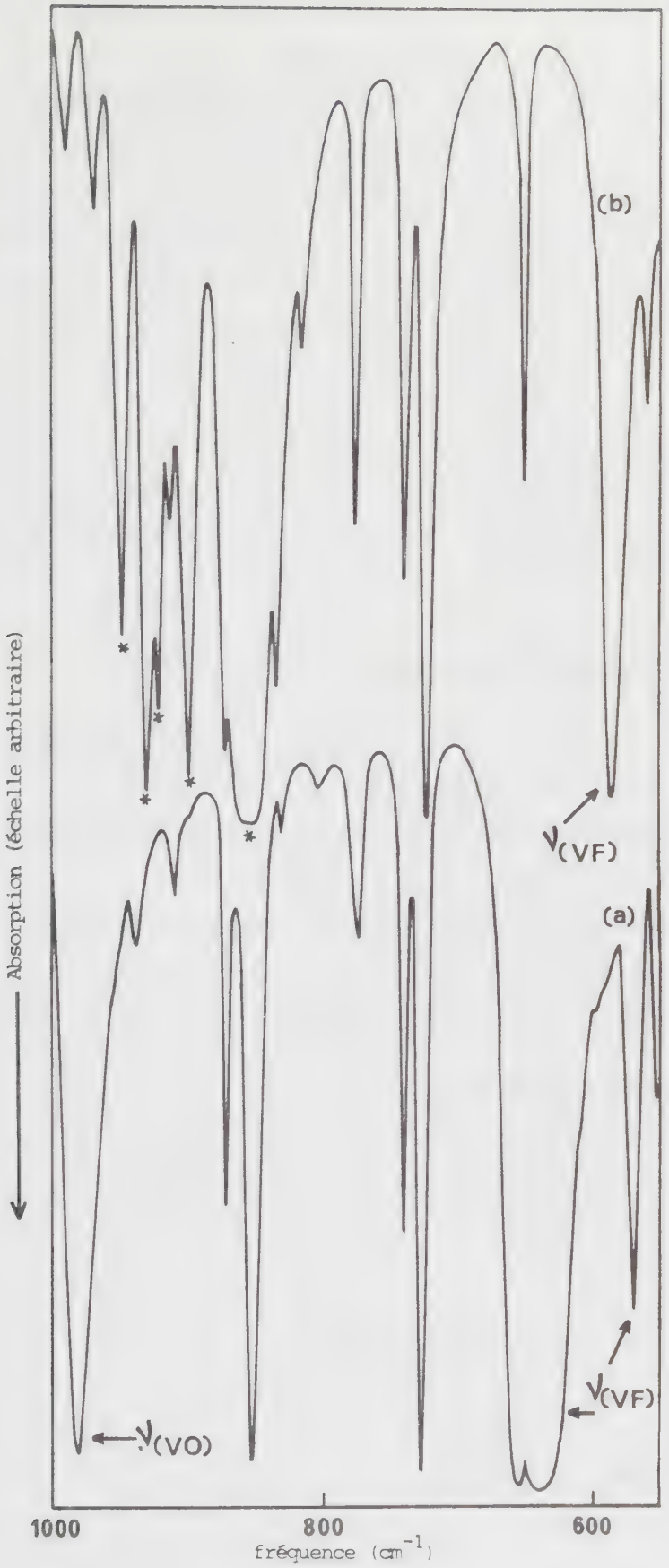


Figure 2 - Spectres infrarouges des dérivés avec l'o-phénanthroline

a = $\{VOF_3(phen)\}$ b = $\{VO_2F(phen)\}$

* = bande attribuable à $\nu_{(VO_2)}$

3. Magnétisme. Spectres dans l'ultraviolet et le visible

En accord avec la configuration d^o, les moments magnétiques sont faibles (entre 0,2 et 0,5 MB) et les spectres dans l'ultraviolet et le visible révèlent seulement des bandes de transfert de charge.

En solution dans l'acétonitrile, les dérivés avec les molécules monodentées subissent une réduction progressive. La couleur évolue alors du jaune au vert bleu, couleur caractéristique du vanadium (IV), et des bandes de transition d-d apparaissent dans le visible. C'est pourquoi une filtration rapide est nécessaire lors de la préparation des complexes $\{VO_2F(phen)\}$ et $\{VO_2F(bpy)\}$ à partir de $\{VOF_3(picO)_2\}$,HF (voir partie expérimentale).

4. Etude cristallographique

Nous n'avons pas relevé d'isotypie entre les dérivés isoélectroniques $\{VOF_3(AA)\}$ et $\{TiF_4(AA)\}$.

Les deux formes du complexe $\{VO_2F(bpy)\}$ possèdent des spectres de DEBYE-SCHERRER différents (voir tableau III).

L'obtention de monocristaux de l'espèce A a permis la détermination du groupe spatial.

Les résultats sont les suivants :

maille monoclinique

$a = 6,43 \pm 0,01$ Å

$b = 15,80 \pm 0,02$ Å

$c = 13,94 \pm 0,02$ Å

$\beta = 134,8 \pm 0,3°$

$V = 1004 \pm 8$ Å^3

$d_{mes} = 1,73 \pm 0,02$ (pycnométrie)

$Z = 4$

$d_{calc} = 1,71 \pm 0,02$

groupe spatial = $P_{2_1/c}$

TABLEAU III

ETUDE DES DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER DES DEUX FORMES DE $\{VO_2F(bpy)\}$

Forme A	Forme B
9,40 f	8,75 f
8,50 F	7,87 F
7,82 F	7,05 f
6,78 f	6,30 F
6,15 F	5,02 M
5,65 M	4,31 f
5,36 f	4,07 f
4,86 F	3,45 F
3,98 F	3,09 M
3,30 F	
3,10 f	

Seules les premières distances réticulaires sont données (en Å)

Ce groupe est centrosymétrique et possède quatre positions générales, ce qui implique obligatoirement que, si la molécule est dimère, elle possède un centre de symétrie.

La structure cristalline de ce complexe a été déterminée au laboratoire du Professeur EDWARDS (73). Les caractéristiques principales sont indiquées succinctement dans le paragraphe II-2 et sur la figure 3.

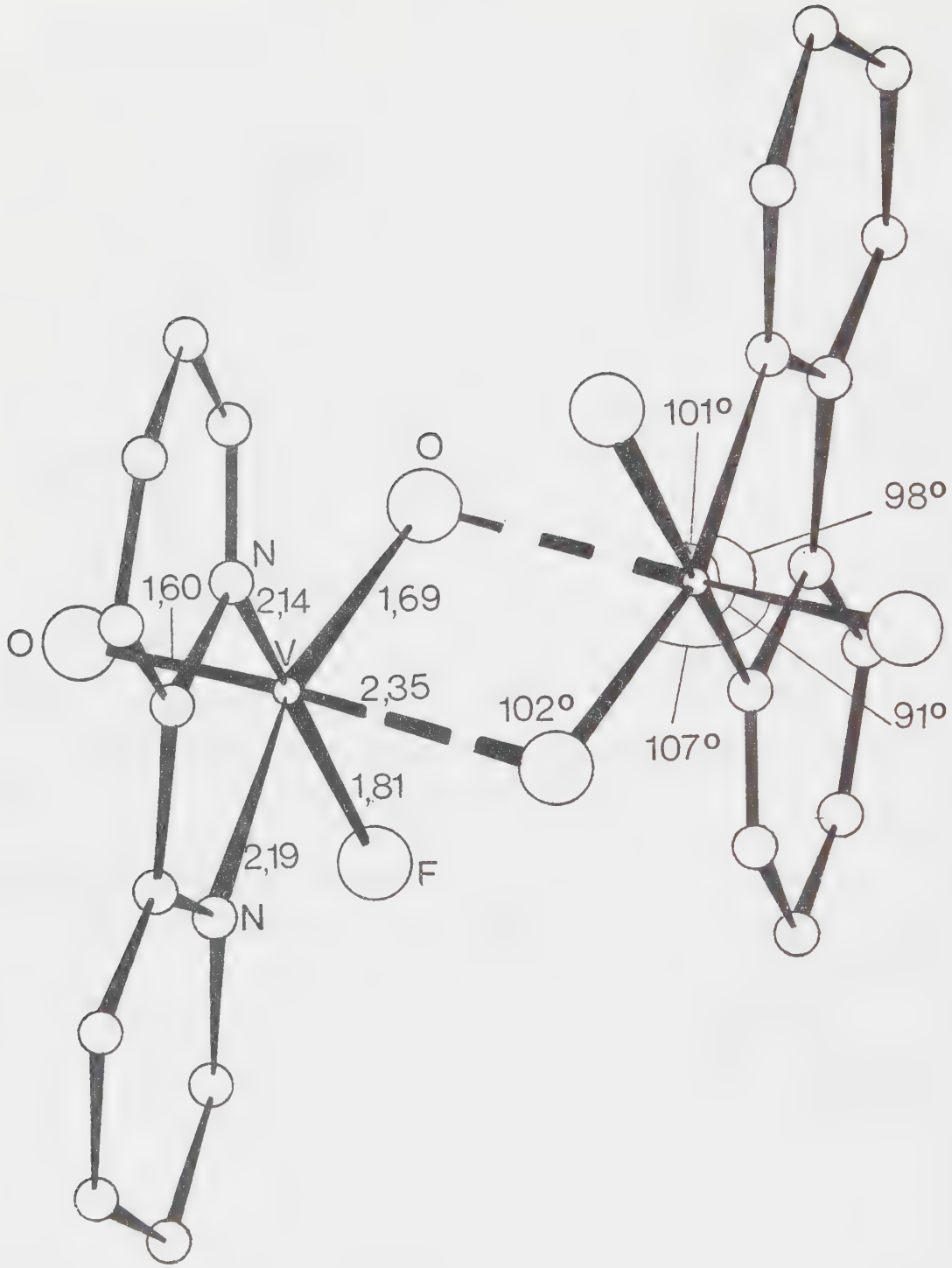


Figure 3 - Structure cristalline de $\{VO_2F(bipy)\}$ (forme A)
Les longueurs sont données à ± 0,01 Å et les angles à ± 0,3°.

DISCUSSION

1. Stéréochimie des oxotrifluorocomplexes

Les résultats que nous venons d'énoncer permettent de prévoir, pour ces dérivés, une forme monomère avec un entourage pseudo-octaédrique de l'ion central, comparable à celui trouvé dans les complexes $\{TiF_4(AA)\}$ (53) et $\{VOCl_3(AA)\}$ (59).

Selon la nature bidentée ou monodentée du coordinat, deux ou trois configurations sont envisageables (figures 4 et 5). La considération des transferts p_π-d_π, que nous examinerons de manière plus détaillée lors de l'étude des ions tétrafluoro (β-dicétonato)titanate (IV) (chapitre II), rend les formes 4a et 5a plus vraisemblables.

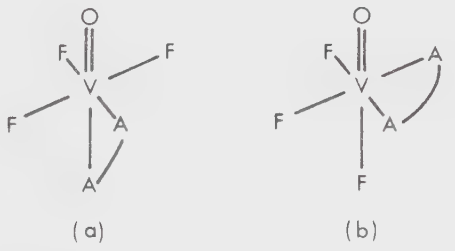


Figure 4 - Configurations possibles des dérivés de type $\{VOF_3(AA)\}$.

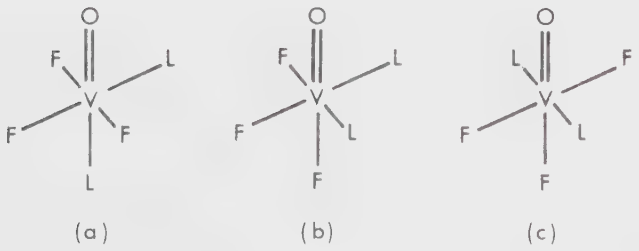


Figure 5 - Configurations possibles des dérivés de type $\{VOF_3L_2\}$.

Ceci tendrait à prouver que les complexes dérivent de l'ion $\{VOF_4(H_2O)\}^-$, mis en évidence dans les solutions fluorhydriques de V_2O_5 (63), par rupture de la liaison faible V-H_2O en *trans* par rapport à l'oxygène et départ d'un fluor, les deux sommets laissés libres étant alors occupés par les atomes coordinateurs de la ou des molécules neutres. Rappelons de plus que cette stéréochimie est celle prévue par BUSLAEV et coll. (74) pour la molécule $\{MoOF_3(acac)\}$.

2. Stéréochimie des dioxofluorocomplexes

Afin de pouvoir choisir sans ambiguité entre les deux géométries principales qui pouvaient être retenues, à savoir :

- *d'une part, une forme monomère avec un entourage cinq en pyramide à base carrée,*
- *d'autre part, une forme dimère avec un pont* *et un entourage octaédrique de vanadium(V),*

l'étude cristallographique complète de la forme A du complexe $\{VO_2F(bpy)\}$a été réalisée. Les deux hypothèses coexistent puisque, si le cation central présente essentiellement une penta-coordinence, une sixième liaison, beaucoup plus faible, apparaît en *trans* d'une liaison V=O. Elle correspond à la formation, entre deux unités monomères, d'un pont très dissymétrique (figure 3).

Les deux fortes absorptions notées vers 900 cm^{-1} sont alors attribuables à ν_s et $\nu_{as(VO_2)}$. Pour une entité *cis*-MO_2, GRIFFITH (75) prévoit deux bandes entre 880 et 960 cm^{-1}, celle de plus haute fréquence étant généralement assignable à $\nu_{s(VO_2)}$.

Vu les analogies présentées par les spectres infrarouges des deux variétés de $\{VO_2F(bpy)\}$, une stéréochimie voisine de celle décrite ci-dessus semble probable pour l'espèce B.

Cet arrangement semble moins évident pour le dérivé $\{VO_2F(phen)\}$. Le domaine 850-950 cm^{-1} est alors plus riche en absorptions, ce qui peut correspondre à la coexistence de plusieurs formes.

3. Etude de la liaison ion métallique-oxygène

Remarque : Le symbolisme V=O, utilisé dans ce mémoire, signifie que la liaison vanadium-oxygène présente un caractère de multiplicité sans pour cela préjuger de son ordre.

La géométrie exacte du groupement VO_2 étant connue par l'étude cristallographique, nous avons effectué un calcul approché de la constante de force de la liaison V=O, à l'aide des équations de COTTON et WING (76) :

$$\lambda_s = \{\mu_o + \mu_V (1+\cos\phi)\}(k+k_i)$$

$$\lambda_{as} = \{\mu_o + \mu_V (1-\cos\phi)\}(k-k_i)$$

λ_s et λ_{as} sont reliées aux fréquences $\nu_{s(VO_2)}$ et $\nu_{as(VO_2)}$, exprimées en cm^{-1}, par la formule $\lambda = (5{,}889.10^{-7})\nu^2$. k représente une constante de force moyenne et k_i une constante d'interaction; ϕ est l'angle $\widehat{OVO}$ tandis que μ_o et μ_V représentent respectivement les inverses des masses de l'oxygène et du vanadium.

Nous avons rassemblé, dans le tableau IV, les résultats relatifs au dérivé $\{VO_2F(bpy)\}$ (forme A) et à deux autres complexes *cis*-dioxo de structure cristalline connue. Dans les trois cas, la constante de force k est de l'ordre de 5,8 à 5,9 mdynes/Å , ce qui correspond, d'après la relation proposée par SIEBERT (77), à un ordre de liaison égal à 1,6. Pour le dérivé mono-oxo $\{VOF_3(phen)\}$, les équations se réduisent à $\lambda = (\mu_o + \mu_V)k$. k est alors égale à 6,9 mdynes/Å et l'ordre N à 1,8.

Rappelons qu'avec le molybdène (VI), les résultats obtenus par KERGOAT et GUERCHAIS (78) étaient les suivants :

$\{MoO_2F_2(phen)\}$: k = 7,07 $\quad k_i = 0{,}37$

$\{MoOF_3(phen)\}$: k = 7,75

Ainsi, avec ces deux ions métalliques, le passage de l'entité *cis*-dioxo MO_2 à l'entité mono-oxo MO s'accompagne d'une augmentation sensible de la force de la liaison M=O. Cette conclusion semble indiquer que dans

un groupe dioxo, le transfert p_π-d_π de chacun des "oxygène" vers le cation central est réduit par suite de la concurrence de l'autre oxygène.

Enfin, remarquons que la force des liaisons V=O dans $\{VO_2F(bpy)\}$ (A) est intermédiaire entre celles existant dans les ions $\{VO_4\}^{3-}$ (k = 5,16) (76) et $\{VO_2F_2\}^-$ (k = 6,73) (28).

TABLEAU IV

ETUDE DU GROUPEMENT VO_2.

Complexes	$\{VO_2F(bipy)\}$ (A) (a)	$(NH_4)_3\{VO_2(C_2O_4)_2\},2H_2O$ (b)	$K_2\{VO_2F_3\}$ (c)
VO_α (Å)	1,60	1,63	1,64
VO_β (Å)	1,69	1,65	1,64
$O_\alpha VO_\beta$ (°)	107	104	103
$\nu_{s(VO_2)}$ (cm^{-1})	939	924	923
$\nu_{as(VO_2)}$ (cm^{-1})	872	866	887
k (mdynes/Å)	5,9 (4) (d)	5,8 (0)	5,9 (0)
k_i (mdynes/Å)	0,8 (4) (d)	0,7 (0)	0,5 (5)

(a) ce travail. (b) voir réf. (29). (c) voir réf. (32).

(d) valeurs trouvées en tenant compte du Raman : k = 5,9 (0) et k_i = 0,9 (5) mdynes/

4. Remarques concernant la synthèse des complexes

Les composés et leur voie d'accès ont été rassemblés dans le tableau synoptique (V) de la page 24 .

Nous pouvons observer plusieurs faits intéressants.

a) Tandis que la dissolution de la molécule organique dans de l'acide fluorhydrique avait permis à SENGUPTA et BHAUMICK (66,67) d'obtenir des composés ioniques de type $(AAH_2)\ \{VOF_4\}_2$ pour lesquels le rapport V/AA est égal à deux, la dissolution préalable du coordinat dans l'éthanol nous a conduit à des complexes molaires de deux types, $\{VOF_3(AA)\}$ et $\{VO_2F(AA)\}$, où le rapport V/AA est égal à un.

b) Le dérivé $\{VOF_3(phen)\}$ s'obtient en milieu HF 40%. Par utilisation d'acide de plus faible concentration, nous avons précipité des mélanges de $\{VOF_3(phen)\}$ et $\{VO_2F(phen)\}$. Ce dernier, en proportion inférieure, n'a pu être isolé pur de cette façon mais sa formation à partir d'un milieu plus dilué confirme que le passage de $\{VOF_3(AA)\}$ à $\{VO_2F(AA)\}$ correspond à un phénomène d'hydrolyse.

c) Avec la dipyridyle, les difficultés inverses se sont posées. Malgré de nombreuses tentatives portant sur des solutions fluorhydriques à 48%, le complexe $\{VOF_3(bpy)\}$ n'a pas été mis en évidence.

Ainsi, les deux bases organiques choisies possèdent, vis-à-vis du vanadium (V) en milieu HF, des comportement nettement différents.

Nous rappelons qu'au laboratoire un phénomène analogue a été noté lors de l'étude des oxofluorocomplexes du molybdène (V), les dérivés isolés ayant pour formule $\{MoOF_3(phen)\}$ et $\{Mo_2O_3F_4(bpy)_2\}$ (78). On remarque que, dans les deux cas, la dipyridyle conduit à une espèce moins riche en fluor.

d) Par réaction de la dipyridyle sur le composé $\{VOF_3(picO)_2\}$, HF, le complexe $\{VO_2F(bpy)\}$ précipite. Cependant, selon les préparations, nous avons obtenu soit la forme A, soit la forme B, soit un mélange. Ce phénomène n'a pas été interprété. Il semble corroborer le fait que les différences entre les variétés A et B sont peu importantes.

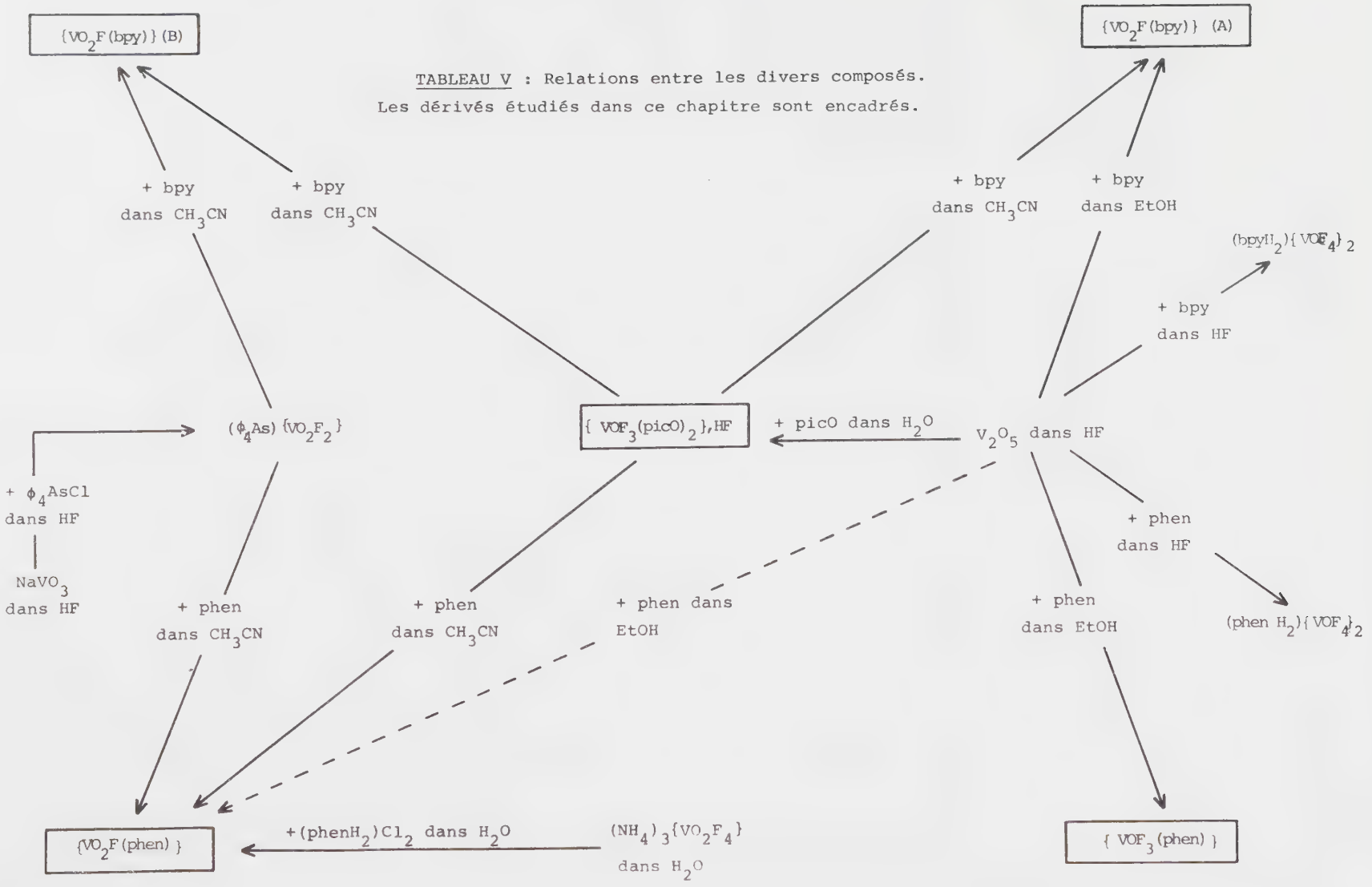


TABLEAU V : Relations entre les divers composés.
Les dérivés étudiés dans ce chapitre sont encadrés.

e) La comparaison des spectres infrarouges et de DEBYE-SCHERRER indique que les complexes $\{VO_2F(phen)\}$ et $\{VO_2F(bpy)\}$ (forme A) sont ceux que SENGUPTA et BHAUMICK (79) avaient synthétisés mais en leur attribuant des formules ioniques de type $(AAH_2)\ \{VO_3F\}$. Nous notons que cette stoechiométrie correspond aussi à l'écriture $\{VO_2F(AA)(H_2O)\}$. Vu les résultats des mesures conductimétriques et ceux de la diffraction X, la structure moléculaire de nos dérivés ne peut être mise en doute. Néanmoins, il convient de noter que le mode de préparation utilisé par SENGUPTA et coll. (79) (action du chlorure d'o-phénanthrolinium sur le dioxotétrafluorovanadate (V) d'ammonium $(NH_4)_3\{VO_2F_4\}$ en phase aqueuse) rendait très plausible la forme ionique.

f) Le caractère plus réducteur des ions Cl^- par rapport aux ions F^- engendre, entre les complexes chlorés et fluorés de type $\{VOX_3(AA)\}$, des différences assez nettes qui se situent au niveau de leur préparation, de leur stabilité à l'air et de leur coloration. Alors que les premiers, noirs ou bruns, ne peuvent être obtenus en milieu acide où ils conduisent à des réductions et sont très sensibles aux traces d'humidité, les seconds, jaunes, précipitent à partir des solutions fluorhydriques et sont stables à l'air.

COMPARAISON AVEC LE TITANE (IV) ET LE CHROME (VI)

1. Comparaison avec le titane (IV)

Par addition de diméthylsulfoxyde à une solution fluorhydrique de dioxyde de titane (IV) TiO_2, nous avons obtenu, après évaporation partielle, le tétrafluorocomplexe $\{TiF_4(dmso)_2\}$, déjà connu (10),et non le dérivé oxodifluoro $\{TiOF_2(dmso)_2\}$. En solution dans l'acétonitrile, ce composé réagit avec les coordinats bidentés AA (phen, bpy) pour former les complexes de type $\{TiF_4(AA)\}$ décrits précédemment par CLARK et coll. (53).

Ce procédé présente l'avantage, par rapport à la méthode indiquée par ces derniers (addition, en milieu organique, de AA à TiF_4), de minimiser les risques d'hydrolyse, le produit de départ $\{TiF_4(dmso)_2\}$ étant recristallisable dans l'eau.

Ainsi la différence essentielle existant entre le titane(IV) et le vanadium(V) est l'absence, dans le premier cas, d'une liaison ion métallique-oxygène. Ce résultat n'est guère surprenant, la stabilité de l'anion $\{TiF_6\}^{2-}$ étant grande en milieu HF. Il ne nous a pas été possible, pour l'instant, d'isoler les oxodifluorocomplexes $\{TiOF_2(AA)\}$ et $\{TiOF_2L_2\}$ comparables aux dérivés chlorés caractérisés par FOWLES et coll. (29).

2. Comparaison avec le chrome (VI)

Nous avons vu, qu'avec le vanadium (V), la synthèse du complexe $\{VO_2F(AA)\}$ était réalisable à partir du dérivé $(\phi_4As)\{VO_2F_2\}$ (28), lorsque l'on opérait en milieu organique. Compte tenu de l'isotypie existant entre les composés $(\phi_4As)\{VO_2F_2\}$ et $(\phi_4As)\{CrO_3F\}$ (28), il nous a semblé intéressant de voir si le passage de ce dernier au complexe $\{CrO_3(AA)\}$ était possible. ceci d'autant plus que le mode de synthèse décrit par SISLER et coll. (80 et 81) pour les composés de ce type s'avère délicat.

En suivant le même procédé qu'avec le vanadium (voir partie expérimentale), nous n'avons pas observé (avec phen et bpy) de précipitation immédiate. L'évaporation d'une partie du solvant conduit à une recristallisation du produit de départ, confirmant ainsi la difficulté plus grande à réaliser le passage de la coordinence tétraédrique à une coordinence supérieure dans le cas du chrome (VI) (82).

Afin de déceler une coordination éventuelle en solution, nous avons étudié les spectres infrarouges dans l'acétonitrile. Lors de l'addition de coordinat (phen,bpy,py,dmso), nous n'avons relevé aucun changement dans les pics attribuables à la partie inorganique. Quant aux absorptions provenant des molécules organiques, elles ne sont pas déplacées par rapport à celles de la forme libre, indiquant ainsi l'absence de coordination à l'ion central.

L'ajout de solutions aqueuses d'o-phénanthroline ou de dipyridyle à des solutions fluorhydriques de trioxyde de chrome (VI) CrO_3 provoque la précipitation de composés jaune-brillant. L'instabilité de ces dérivés, hors de leur solution mère, est telle qu'aucun renseignement n'a pu être obtenu sur leur nature. En particulier, nous ne savons pas s'ils sont de forme moléculaire ou ionique.

COMPARAISON AVEC LE NIOBIUM

1. Remarques sur les modes de préparation

Le niobium (V) possède un comportement légèrement différent de celui du vanadium (V). Ainsi, l'addition d'une solution alcoolique de chélate bidenté (phen, bpy) à une solution fluorhydrique d'hémipentoxyde de niobium (V) Nb_2O_5 provoque la formation de composés mal définis. Avec le diméthylsulfoxyde alors qu'une réduction du vanadium (V) était observée, le complexe $\{NbOF_3(dmso)_2\}$ s'obtient directement à partir des solutions acides. Ce dernier dérivé, recristallisable dans l'acétonitrile, a permis l'obtention, en milieu organique, des oxofluorocomplexes du niobium (V) de stoechiométrie $\{NbOF_3L_2\}$ ($L = \phi_3PO, \phi_3AsO$) et $\{NbOF_2(acac)\}_2$. Le même procédé conduit, dans le cas de l'o-phénanthroline et de la dipyridyle, à des échantillons donnant des résultats analytiques non exploitables ; l'étude des spectres infrarouges semble indiquer alors la coexistence des espèces $\{NbOF_3(AA)\}$ et $\{NbO_2F(AA)\}$ ou $\{Nb_2O_3F_4(AA)_2\}$.

2. Etude par spectroscopie infrarouge

La position et l'attribution des absorptions les plus spécifiques des coordinats et des groupements $NbOF_3$ ou $NbOF_2$ ont été rassemblées dans le tableau VI .

TABLEAU VI

ETUDE INFRAROUGE DES COMPLEXES DU NIOBIUM (V).

Composé	$\nu_{(NbO)}$	$\nu_{(NbF)}$	$\nu_{(XO)}$ (X = S, P, As, C)	
			complexe	coordinat libre
$\{NbOF_3(dmso)_2\}$	927 F 949 M (?)	544 F 593 F	1002 TF 1009 TF	1050 F
$\{NbOF_3(\phi_3PO)_2\}$	940 TF	539 F 554 M 582 F 602 M	1136 F (?) 1162 F 1170 ep.	1188 F
$\{NbOF_3(\phi_3AsO)_2\}$	948 F	530 F 560 TF 585 F	862 M 887 TF	880 F
$\{NbOF_2(acac)\}_2$	massif large (a) 800 TF	609 F 634 F	1465 TF (?) 1540 TF	1620 TF 1710 M 1727 M

(a) attribué à ν(Nb Nb)

Pour la stoechiométrie $NbOF_3L_2$, une bande de forte intensité apparaît entre 920 et 950 cm^{-1}, domaine caractéristique des entités monomères Nb=O (figure 6); sa position est comparable à celle notée pour les dérivés chlorés et bromés analogues (61,83). Avec l'acétylacétone (figure 7), la présence d'une bande intense et très large vers 800 cm^{-1} laisse présager l'existence de pont oxygène (84).

Entre 530 et 640 cm^{-1}, nous avons pointé les pics dus aux vibrations de valence niobium-fluor (tableau VI).

Par rapport à la forme libre du coordinat, les absorptions correspondantes subissent des déplacements caractéristiques de la complexation à l'ion métallique central. Les fréquences $\nu_{(SO)}$ et $\nu_{(PO)}$ sont abaissées de manière nette (85,86). Quant à la vibration $\nu_{(AsO)}$, elle se dédouble en donnant une composante à une fréquence plus élevée que dans l'oxyde de triphénylarsine (voir tableau VI). Un fait analogue a été constaté par GOODGAME et coll. (87) pour des complexes du manganèse (II).

3. Etude cristallographique

Les distances réticulaires des composés avec les oxydes de triphénylarsine et triphénylphosphine sont données dans le tableau VII , ainsi que celles correspondant aux dérivés $\{MoO_2F_2(\phi_3PO)_2\}$ (58), $\{Nb(O-O)F_3(\phi_3AsO)_2\}$ (88) et $\{TiF_4(\phi_3PO)_2\}$. Les cinq clichés présentent des analogies, de telle sorte qu'une isotypie peut être envisagée.

4. Stéréochimie

Aux complexes de stoechiométrie $\{NbOF_3L_2\}$, pour lesquels l'étude infrarouge a montré l'existence d'une unité monomère Nb=O et la coordination des molécules organiques à l'ion central, correspond vraisemblablement une structure pseudo-octaédrique, analogue à celle proposée pour $\{NbOCl_3(bpy)\}$ (61), $\{NbOBr_3(AA)\}$, (AA = phen, bpy) (83) et $\{WO_2F_2L_2\}$ (58). Comme pour les dérivés $\{VOF_3L_2\}$, plusieurs configurations sont possibles (figure 4).

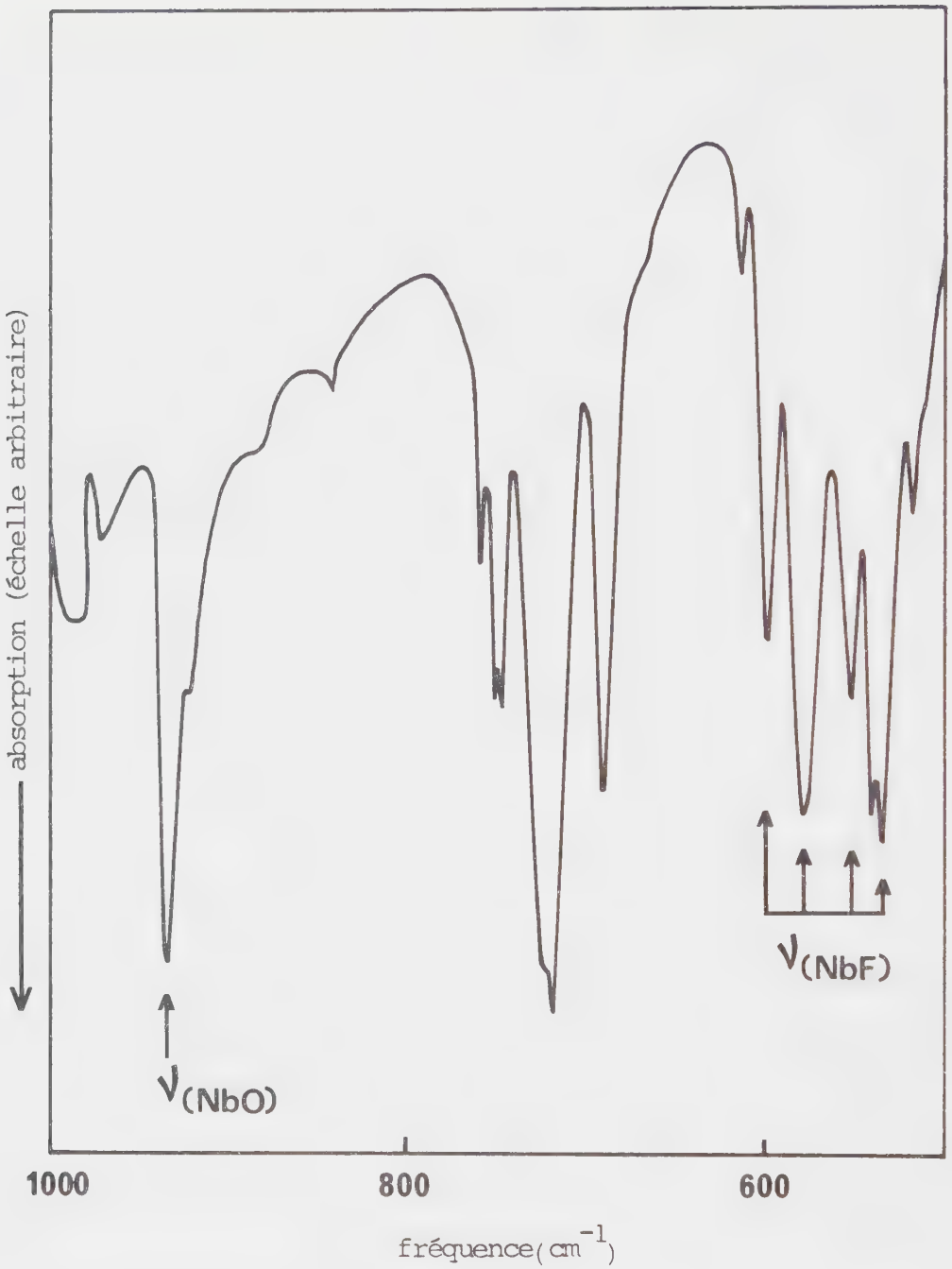


Figure 6 - Spectre infrarouge du complexe $\{NbOF_3(\phi_3PO)_2\}$.

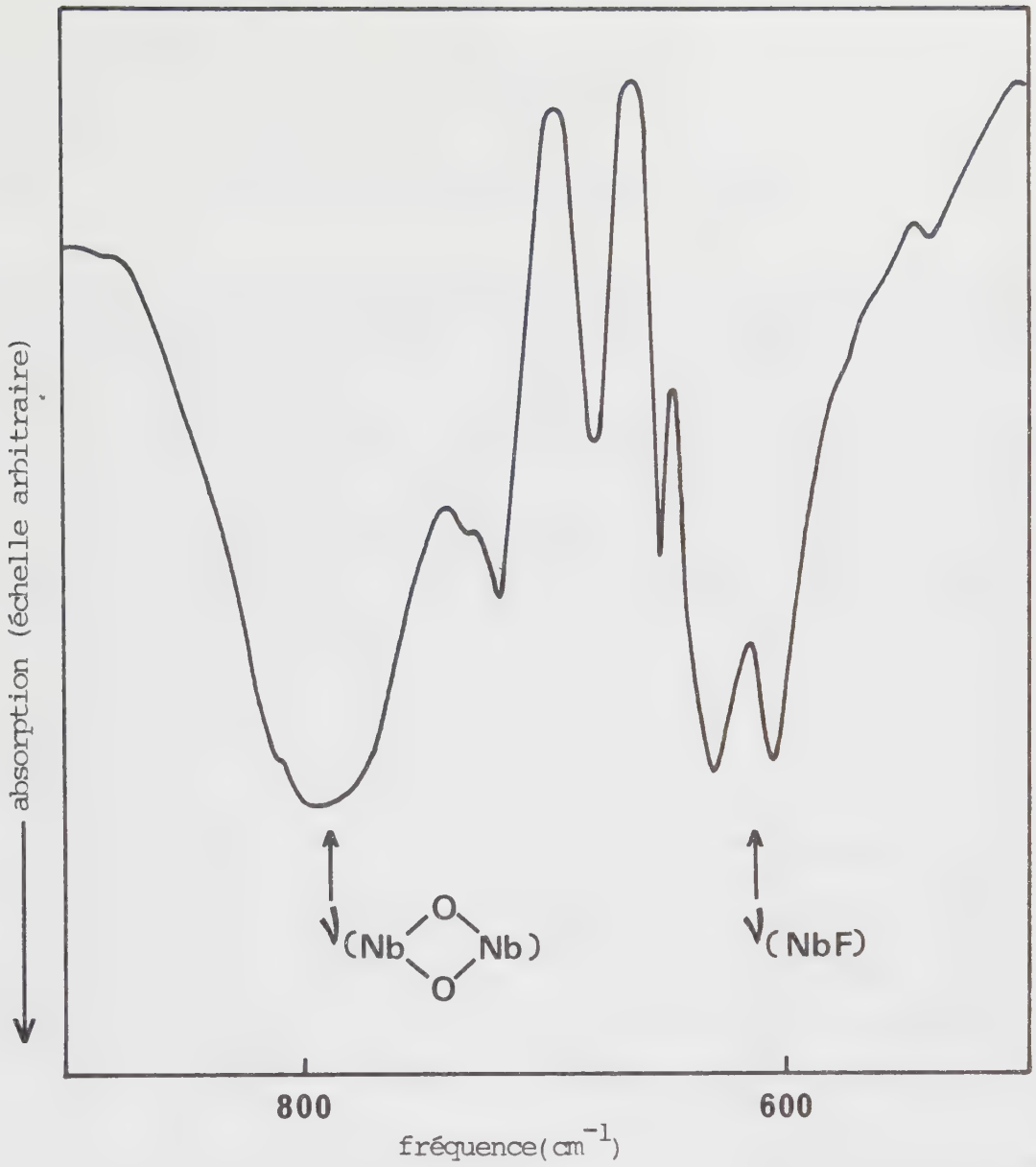


Figure 7 - Spectre infrarouge du composé $\{NbOF_2(acac)\}_2$

TABLEAU VII

ETUDE DES DIAGRAMMES DE DEBYE-SCHERRER.

$\{NbOF_3(\phi_3PO)_2\}$	$\{NbOF_3(\phi_3AsO)_2\}$	$\{TiF_4(\phi_3PO)_2\}$ (a)	$\{MoO_2F_2(\phi_3PO)_2\}$	$\{Nb(O-O)F_3(\phi_3AsO)_2\}$
9,60 f	9,60 f			9,60 f
8,55 TF	8,57 TF	8,54 F	8,55 F	8,66 F
7,69 f				7,71 f
6,99 F	6,99 F	6,94 F	6,97 F	7,02 F
6,29 M	6,27 M	6,32 f	6,32 f	6,32 M
5,86 f				5,86 f
5,30 M	5,30 M		5,32 M	5,27 M
4,48 M	4,49 f	4,41 f	4,48 M	4,52 M
4,21 M	4,21 M	4,23 M	4,23 M	4,25 M

Seules les premières distances réticulaires sont données (en Å).

(a) spectre mal résolu.

Nous ne pouvons cependant pas éliminer de manière absolue la possibilité de composés polymères, avec des ponts "fluor" ou "coordinat organique", dans lesquels la coordinence du niobium(V) serait supérieure à six.

Pour le composé $\{NbOF_2(acac)\}_2$, la présence d'une large bande vers 800 cm^{-1} autorise à retenir comme hypothèse de structure celle d'un dimère formé par deux octaèdres accolés par une arête, les positions pontées étant occupées par les atomes d'oxygène fixés sur le niobium(V) (figure 8). Dans le composé chloré analogue, l'absorption correspondant à la vibration de valence niobium-oxygène avait été pointée à 820 cm^{-1} par BRNICEVIC et DJORDJEVIC (83), ce qui avait amené ces auteurs à conclure à la présence d'oxygène en pont. Avec le ligand "bromo", la stoechiométrie est différente : $\{NbOBr(acac)_2\}$.

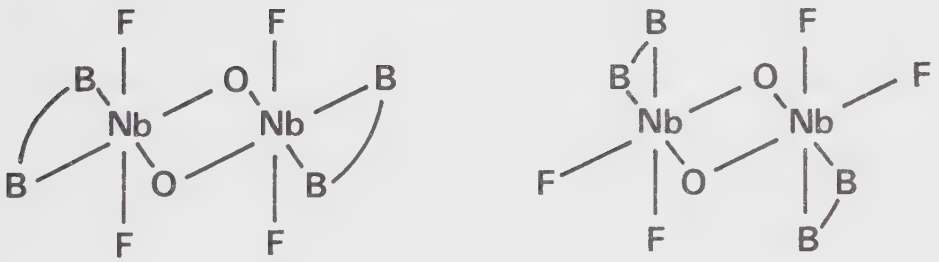
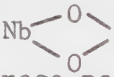


Figure 8 - Exemples de configurations possibles pour le dérivé $\{NbOF_2(acac)\}_2$

CONCLUSION

Nous avons isolé, pour la première fois, des complexes moléculaires contenant le groupe VOF_3 ou VO_2F et une ou deux molécules organiques. Ces composés, de type $\{VOF_3L_2\}$, $\{VOF_3(AA)\}$ et $\{VO_2F(AA)\}$, ont été obtenus soit par addition directe du coordinat neutre à une solution fluorhydrique d'hémipentoxyde de vanadium (V), soit par action, en milieu organique, du coordinat sur les complexes $\{VOF_3(picO)_2\}$ HF, $\{(\phi_4As)\{VO_2F_2\}$ ou $\{Et_4N\}\{VOF_4(H_2O)\}$. Une forme monomère et un entourage six ont été retenus pour ceux de type $\{VOF_3L_2\}$ et $\{VOF_3(AA)\}$. Un groupe *cis*-VO_2 et un entourage pyramide à base carrée de l'ion métallique central ont été mis en évidence lors de la détermination de la structure cristalline d'une des formes du dérivé $\{VO_2F(bpy)\}$. Le sixième sommet de l'octaèdre est occupé par un des atomes d'oxygène fixé sur un autre vanadium (V), de telle sorte que deux unités monomères sont reliées par un pont . Les comportements du titane (IV), du chrome (VI) et du niobium (V) ont également été étudiés. Des complexes de type $\{NbOF_3L_2\}$ (L = dmso, ϕ_3PO, ϕ_3AsO) ont été isolés. Dans le cas de l'acétylacétone, le dérivé qui précipite admet pour stoechiométrie $NbOF_2(acac)$ et il lui correspond vraisemblablement une forme dimère avec un pont  . Dans ces quatre composés, le niobium(V) semble posséder un entourage pseudo-octaédrique.

PARTIE EXPERIMENTALE

A. COMPLEXES DU VANADIUM (V)

1. Préparations et analyses

Dioxofluoro(2,2'dipyridyle)vanadium(V) : $\{VO_2F(C_{10}H_8N_2)\}$ forme A

A une solution d'hémipentoxyde de vanadium (V) (0,91g, 0,005 mole) dans un mélange d'acide fluorhydrique (9g, 40%) et d'eau (35 ml), on ajoute une solution éthanolique de dipyridyle (1,56g, 0,01 mole). La solution devenue brun-orangé laisse déposer, après une nuit, des cristaux jaunes que l'on filtre et lave avec du benzène.

Analyses :

Calc.% :	C	46,5	H	3,1	N	10,8	F	7,4	V	19,7
Tr.% :		46,2		3,2		10,5		8,2		19,1

Dioxofluoro(2,2'dipyridyle)vanadium(V) : $\{VO_2F(C_{10}H_8N_2)\}$ forme B

A $(\phi_4As)\{VO_2F_2\}$ (28) dissous dans le minimum d'acétonitrile, on ajoute, lentement et en agitant, une solution de dipyridyle dans le même solvant (rapport 1:1). Un précipité jaune apparaît immédiatement. Il est filtré et lavé avec de l'éther.

Analyses :

Calc.% :	C	46,5	N	10,8	F	7,4
Tr.% :		46,6		10,9		7,6

Dioxofluoro(o-phénanthroline)vanadium(V) : $\{VO_2F(C_{12}H_8N_2)\}$

Ce complexe peut être préparé de trois façons différentes :

a) *Par action, dans l'acétonitrile, d'o-phénanthroline sur le complexe* $\{VOF_3(picO)_2\}$,HF *(dans le rapport 1:1);*

b) *Par action, dans l'acétonitrile, d'o-phénanthroline à une molécule d'eau sur le complexe* $(\phi_4As)\{VO_2F_2\}$ *préparé selon la méthode de AHLBORN et coll. (28);*

c) *Par action, dans l'eau, du chlorure d'o-phénanthrolinium sur le dioxotétrafluorovanadate(V) d'ammonium.*

Dans les trois cas, les spectres infrarouges et les spectres de DEBYE-SCHERRER sont identiques.

Analyses : (correspondant au mode de préparation a)).

Calc.% :	C	51,0	H	2,8	N	10,0	F	6,8
Tr.% :		50,1		3,0		10,1		7,6

Oxotrifluoro(o-phénanthroline)vanadium(V) : $\{VOF_3(C_{12}H_8N_2)\}$

A une solution jaune clair de V_2O_5 (0,91g, 0,005 mole) dans HF (6g, 40%), on ajoute de l'hydrate d'o-phénanthroline $C_{12}H_8N_2,H_2O$ (1,98g, 0,01 mole) dissous dans de l'alcool absolu. La solution, qui prend une coloration orangée, est évaporée sur bain de sable à 50-60°C. Un précipité jaune terne se dépose après quelques heures. Il est filtré et séché sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	47,4	H	2,6	N	9,2	F	18,7	V	16,8
Tr.% :		47,2		2,8		9,2		17,8		16,6

Oxotrifluoro(N,N'dioxyde de 2,2'dipyridyle)vanadium(V) : $\{VOF_3(C_{10}H_8N_2O_2)\}$

Une solution aqueuse d'oxyde de dipyridyle $C_{10}H_8N_2O_2$ (1,88g, 0,01 mole) est ajoutée à une solution de V_2O_5 (0,91g, 0,005 mole) dans HF (3g, 40%). Le changement de coloration n'est pas très net mais la précipitation commence immédiatement. Le précipité jaune-brillant est filtré et séché sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	38,5	H	2,6	N	9,0	F	18,3	V	16,3
Tr.% :		37,5		2,9		8,8		18,1		15,7

L'oxyde de dipyridyle a été synthétisé par la méthode de SIMPSON et coll. (69).

Oxotrifluoro-bis(N oxyde de pyridine)vanadium(V) : $\{VOF_3(C_5H_5NO)_2\}$

A une solution de V_2O_5 (1,82g, 0,01 mole) dans HF (6g, 40%) on ajoute une solution aqueuse d'oxyde de pyridine (3,80g, 0,04 mole). Immédiatement, la solution devient noire. Portée au bain de sable, elle laisse déposer un précipité jaune très hygroscopique. Le précipité a été gardé plusieurs semaines sous P_4O_{10} avant analyses.

Analyses :

Calc.% :	C	38,3	H	3,2	N	8,9	F	18,2	V	16,2
Tr.% :		38,9		3,5		9,0		18,2		16,6

Oxotrifluoro-bis(N oxyde de picoline)vanadium(V) à une molécule d'acide fluorhydrique : $\{VOF_3(C_6H_7NO)_2\},HF$

A une solution de V_2O_5 (2,73g, 0,03 mole) dans HF (8g, 40%), on ajoute une solution aqueuse d'oxyde de picoline (6,55g, 0,06 mole). La solution vire à l'orangé. Portée au bain de sable, elle abandonne un précipité jaune-pâle que l'on sèche sous P_4O_{10}.

Analyses :

Calc.% :	C	39,8	H	4,2	N	7,8	F	21,0	V	14,1
Tr.% :		39,4		4,3		7,5		21,2		13,7

2. Propriétés physiques

Tous les complexes sont de couleur jaune. Certaines propriétés varient selon que le coordinat est bidenté ou monodenté. Ainsi, dans le premier cas, les composés sont stables à l'air. Solubles dans l'acide fluorhydrique, ils le sont très peu dans l'eau et dans les solvants organiques. Les solubilités diminuent lorsque l'on passe de $bpyO_2$ à bpy puis à phen. Par contre, dans le second cas, les dérivés sont très déliquescents et s'altèrent rapidement à l'air. Ils se dissolvent alors beaucoup plus facilement en milieux aqueux et organiques mais la mise en solution est accompagnée d'une réduction assez rapide du vanadium (V) (voir discussion).

B. COMPLEXES DU NIOBIUM (V)

1. Préparations et analyses

Oxotrifluoro-bis(diméthylsulfoxyde)niobium (V) : $\{NbOF_3\{(CH_3)_2SO\}_2\}$

De l'hémipentoxyde de niobium (V) Nb_2O_5 est dissous dans le minimum d'acide fluorhydrique HF (40%). Après filtration, on ajoute à la solution ainsi obtenue, un poids égal de diméthylsulfoxyde $\{(CH_3)_2SO\}$. L'évaporation sur bain de sable conduit à l'obtention d'un précipité blanc que l'on filtre et recristallise dans l'acétonitrile.

Analyses :

Calc.% :	C	14,9	H	3,7	F	17,7
Tr.% :		14,8		3,8		18,4

Oxotrifluoro-bis(oxyde de triphénylphosphine)niobium (V) : $\{NbOF_3\{(C_6H_5)_3PO\}_2\}$

Le complexe précédent est dissous dans l'acétonitrile. L'addition d'une solution d'oxyde de triphénylphosphine à une demi-molécule d'eau $\{(C_6H_5)_3PO\},0,5H_2O$ dans le même solvant (rapport coordinat/métal = 2) provoque la précipitation immédiate d'une poudre blanche. Après filtration, le complexe est porté à reflux dans de l'éthanol, puis il est filtré, lavé à l'éther et séché sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	59,8	H	4,2	F	7,9
Tr.% :		58,8		4,3		7,9

Oxotrifluoro-bis(oxyde de triphénylarsine)niobium (V) : $\{NbOF_3\{(C_6H_5)_3AsO\}_2\}$

La préparation est analogue à celle décrite ci-dessus.

Analyses :

Calc.% :	C	53,4	H	3,7	F	7,1
Tr.% :		53,3		3,9		7,0

Di-μ-oxo-bis(difluoroacétylacétonatoniobium (V)) : $\{NbOF_2(C_5H_7O_2)\}_2$

Le complexe avec le diméthylsulfoxyde est dissous dans le minimum d'acétonitrile puis porté à reflux dans de l'acétylacétone. Après quelques heures, une poudre blanche apparaît. Elle est filtrée, lavée à l'éther et séchée sous vide.

Analyses :

Calc.% :	C	24,4	H	2,8	F	15,5
Tr.% :		23,2		3,0		16,8

2. Propriétés physiques

Les dérivés obtenus, blancs, sont stables à l'air lorsqu'ils sont secs. Seul le composé avec le diméthylsulfoxyde est soluble dans les solvants organiques et dans l'eau. Tous apparaissent sous forme cristalline et diffractent les rayons X.

CHAPITRE II

TETRAFLUOROCOMPLEXES DU TITANE(IV) ET OXOTRIFLUOROCOMPLEXES DU VANADIUM(V) AVEC LES β-DICETONES. SUBSTITUTION DE LA MOLECULE D'EAU DANS LE COMPLEXE $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$.

INTRODUCTION

L'étude des complexes du nickel(II) a permis à FORSTER et GOODGAME (89 et 90) de montrer que l'encombrement du cation pouvait avoir une influence sur la stoechiométrie et la géométrie de l'anion, un gros cation tendant à favoriser la formation d'un anion plus petit. Dans ce chapitre, nous mettons en évidence, avec le titane(IV), un phénomène comparable. De manière générale, l'addition soit de fluorure MF soit de base MOH ou de carbonate M_2CO_3 à une solution fluorhydrique de titane(IV) provoque la précipitation des hexafluorures $M_2\{TiF_6\}$ (7). Avec le cation di-n-propylammonium, DEAN et EVANS (91) ont isolé, par un procédé légèrement différent (action de l'amine correspondante sur le sel d'ammonium), le dérivé $\{(nPr)_2NH_2\}_2\{TiF_6\}$. L'emploi du cation tétraéthylammonium $\{(C_2H_5)_4N\}^+$, plus volumineux, nous a permis de précipiter le composé $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$.

A notre connaissance, c'est la première fois que l'ion pentafluoroaquotitanate(IV), déjà mis en évidence en solution (92), est caractérisé à l'état solide. Ce complexe, par suite de l'existence d'une sixième liaison plus faible ($Ti-H_2O$), présente une réactivité supérieure à celle des hexafluorotitanates(IV). Nous montrerons que son attaque par les β-dicétones BBH conduit à la formation des dérivés $(Et_4N)\{TiF_4(BB)\}$, où la molécule organique intervient sous sa forme chargée et se comporte en chélate. Avec le vanadium(V), il a été possible, à partir de l'oxotétrafluoroaquovanadate(V) $(Et_4N)\{VOF_4(H_2O)\}$,

de synthétiser les composés de type $(Et_4N)\{VOF_3(BB)\}$. L'originalité de ces produits est de faire apparaître les coordinats β-dicétonato dans des ions complexes du titane(IV) et du vanadium(V), alors que tous les dérivés connus jusqu'à présent étaient de type moléculaire. Nous citerons, entre autres, les exemples suivants : $\{TiX_2(BB)_2\}$ (X=F,Cl,Br, I,OR) (93 à 96); $\{TiX_3(BB)\}$ (X=Cl,Br,OR) (97 à 99); $\{TiO(BB)_2\}$ (14); $\{TiOCl(BB)\}$ (100) et $\{TiX_4(BBH)\}$ (X=Cl,Br,I) (101) avec le titane(IV), $\{VOX(BB)_2\}$ (X=OR,Cl) (102 à 104), $\{VOX_2(BB)\}$ (X=OR,Cl) (103 et 105) et $\{VO_2(BB)\}$ (106) dans le cas du vanadium(V).

Nous montrerons également que la molécule d'eau de l'ion $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ peut être substituée par un coordinat monodentate à oxygène coordinateur. L'étude des spectres R.M.N. (^{19}F) permettra de classer ces molécules selon leur pouvoir donneur.

A. ETUDE DES COMPLEXES AVEC LES β-DICETONES

I. RESULTATS

1. Conductivité

Les composés isolés (tableau I) admettent les stoechiométries $(Et_4N)\{TiF_4(BB)\}$ et $(Et_4N)\{VOF_3(BB)\}$.

Les conductivités molaires Λ, déterminées dans l'acétonitrile, sont caractéristiques d'électrolytes 1:1 (tableau I). En effet, selon les auteurs (65,107 et 108), les valeurs attendues pour ce type de dérivés varient entre 120 et 180 $\Omega^{-1}cm^2mole^{-1}$.

2. Spectroscopie infrarouge

Outre les bandes dues au cation, nous notons celles provenant d'une part de l'ion organique complexé et d'autre part de la partie inorganique TiF_4 ou VOF_3. Les vibrations de valence vanadium-oxygène et ion métallique-fluor se manifestent respectivement sous forme d'un pic intense vers 960-980 cm^{-1} et d'une ou plusieurs absorptions vers 600 cm^{-1} (tableau I). Dans le cas du titane, ce dernier massif est large. CLARK et ERRINGTON (53) ont noté un phénomène analogue pour les complexes $\{TiF_4(AA)\}$ (AA=phen,bpy) et l'ont attribué à la présence, en proportions non négligeables, des isotopes ^{47}Ti et ^{49}Ti. L'interprétation du spectre infrarouge du dérivé $(Et_4N)\{TiF_4(acac)\}$ est résumée dans le tableau II. Les bandes spécifiques de la molécule d'eau n'apparaissent pas sur les spectres de ces dérivés, contrairement à ce qui se passe pour les composés de départ $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$ et $(Et_4N)\{VOF_4(H_2O)\}$ pour lesquels des pics ont été relevés à 3300-3400 cm^{-1} (ν_{OH}), 1640 cm^{-1} (δ_{HOH}) et 800-900 cm^{-1} (libration H_2O).

3. R.M.N. (^1H)

Sur les spectres R.M.N. (^1H), on a noté les signaux attribuables

- au cation (à 1,20 ppm pour CH_3 et à 3,20 ppm pour CH_2),
- aux substituants R et R' (entre 7 et 8 ppm pour les groupes benzénique et thénoïque, vers 2 ppm pour le radical méthyle),
- au proton en α des deux carbonyles.

Seule la position de ce dernier est mentionnée dans le tableau III. Nous avons vérifié l'absence du massif large, pointé à des champs très faibles (14 à 17 ppm) pour les coordinats libres, et qui correspond à l'hydrogène chélaté (O—H..O) existant dans la forme énolique. A titre d'exemple, nous donnons (figure 1) le spectre du composé $(Et_4N)\{TiF_4(ttfa)\}$.

TABLEAU I

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES COMPOSES

(CONDUCTIVITE MOLAIRE EQUIVALENTE Λ ET FREQUENCES INFRAROUGES ν).

Complexes	Nature des radicaux (a) R	R'	$\Lambda_{(\Omega^{-1}cm^2mole^{-1})}$ (b)	$\nu_{(cm^{-1})}$ $\nu_{(VO)}$	$\nu_{(MF)}$
$(Et_4N)\{TiF_4(dbm)\}$	C_6H_5	C_6H_5	161		595 TF 570 TF
$(Et_4N)\{TiF_4(btfa)\}$	C_6H_5	CF_3	130		626 TF 615 TF 564 F
$(Et_4N)\{TiF_4(ttfa)\}$	C_4H_3S	CF_3	128		612 TF
$(Et_4N)\{TiF_4(acac)\}$	CH_3	CH_3	143		massif mal résolu 650 à 550
$(Et_4N)\{TiF_4(bzac)\}$	C_6H_5	CH_3	115		massif mal résolu 600 à 550
$(Et_4N)\{VOF_3(dbm)\}$	C_6H_5	C_6H_5	133	962 TF	590 TF 570 F
$(Et_4N)\{VOF_3(btfa)\}$	C_6H_5	CF_3	118	976 TF	618 TF 610 TF

(a) coordinat organique de type $(R\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}R')^-$.

(b) mesure dans l'acétonitrile à 20°C. Concentration voisine de 10^{-3}M.

TABLEAU II

POSITIONS (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DE CERTAINES ABSORPTIONS INFRAROUGES DU COMPLEXE $(Et_4N)\{TiF_4(acac)\}$.

Fréquences	attribution (a)
1573 F 1530 F	$\nu_{(CC)}$ et $\nu_{(CO)}$
1358 TF	$\delta_{(CH_3)}$
1283 M	$\nu_{(CC)} + \nu_{(CCH_3)}$
1183 M	$\delta_{(CH)}$
1026 M	$r_{(CH_3)}$
560-650 TF massif	$\nu_{(TiF)}$, cycle+$\nu_{(TiO)}$ et $\delta_{(CCH_3)}$+$\nu_{(TiO)}$
440 MF	$\nu_{(TiO)}$
418 Mf	$\gamma_{(?)}$
358 f	cycle
306 F	$\nu_{(TiO)}$ et $\delta_{(TiF)}$
277 MF	?

(a) voir réf. (109) et (110).

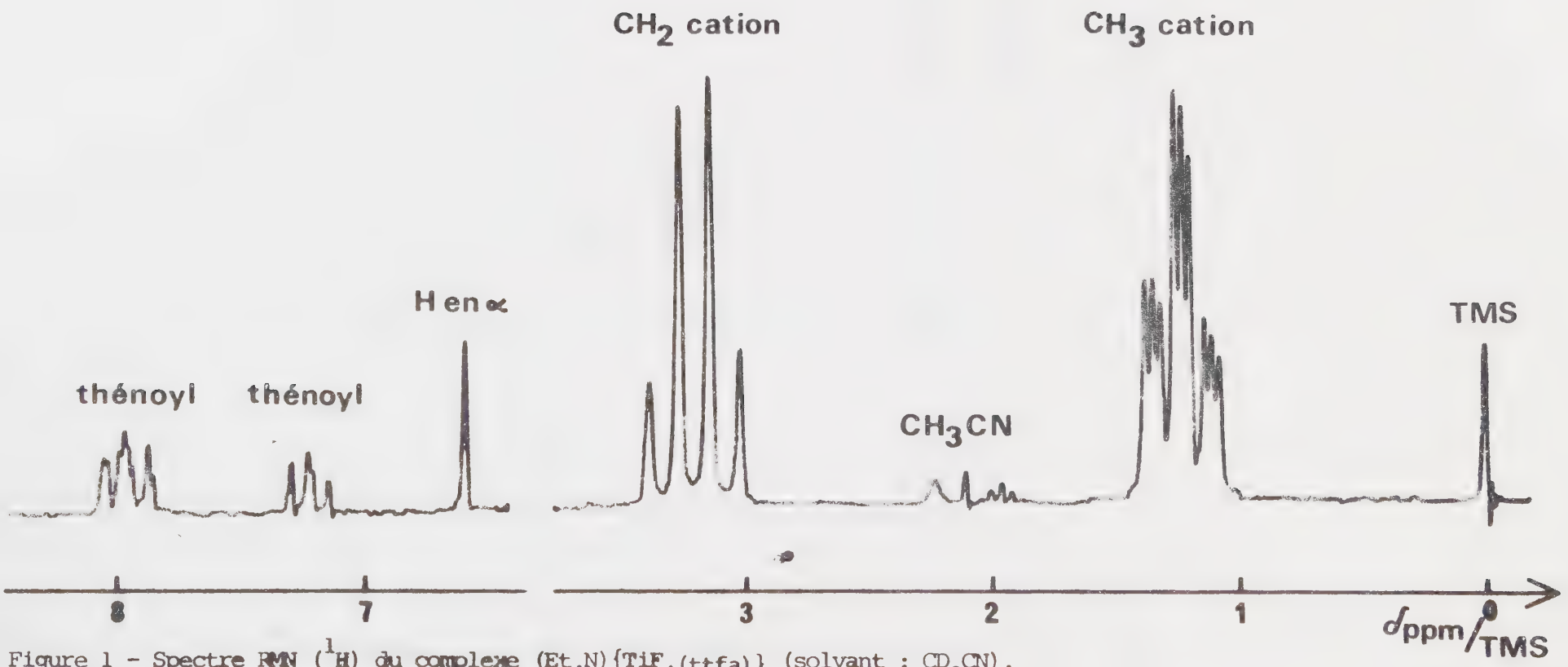


Figure 1 - Spectre RMN (^1H) du complexe $(Et_4N)\{TiF_4(ttfa)\}$. (solvant : CD_3CN).

TABLEAU III

ETUDE PAR R.M.N. (^1H) et (^{19}F)

Complexes	R.M.N. (^1H)			R.M.N. (^{19}F)		
	Position de l'hydrogène en α (a)			TiF_4 (b)		CF_3 (c)
	(d)	(e)	(f)	X_2	A_2 ou AB	
$(Et_4N)\{TiF_4(dbm)\}$	7,05	6,92	6,98	trop peu soluble		
$(Et_4N)\{TiF_4(btfa)\}$	6,70	6,70	6,74	- 144 T(g)	- 179 Q -182 Q	- 1,0
$(Et_4N)\{TiF_4(ttfa)\}$	6,60	6,63	6,66	- 146 T	- 184 Q -188 Q	- 1,5
$(Et_4N)\{TiF_4(acac)\}$	5,60	5,60	5,50	- 136 T	- 158 T	
$(Et_4N)\{TiF_4(bzac)\}$	6,32	6,23	6,21	- 136 T	- 159 Q -162 Q	
$(Et_4N)\{VOF_3(dbm)\}$	6,98		6,98			
$(Et_4N)\{VOF_3(btfa)\}$	6,78 et 6,52		6,74			- 2,0 - 0,25

(a) déplacements chimiques en ppm comptés positivement vers les champs faibles par rapport au T.M.S. Solvant: CD_3CN. t° = 20°C.
(b) déplacements chimiques en ppm comptés positivement vers les champs forts par rapport à $CFCl_3$. Solvant : CH_3CN. t° = 20°C.
(c) déplacements chimiques en ppm comptés positivement vers les champs forts par rapport à CF_3CO_2H. Solvant : CH_3CN. t°= -20°C.
(d) valeur observée dans le complexe.
(e) valeur calculée selon l'équation (1) (voir texte).
(f) valeur observée dans le coordinat libre sous forme énolique.
(g) T = triplet ; Q = quadruplet.

4. R.M.N. (^{19}F)

Par résonance magnétique nucléaire, l'entité TiF_4 se caractérise par des signaux situés dans deux domaines différents. Leur nature et leur position varient en fonction de la β-dicétone. Avec l'acétylacétone, coordinat bidentate symétrique, deux triplets d'égale intensité sont observés (figure 2). Par contre, lorsque les substituants R et R' sont différents, il existe un triplet vers les champs forts et deux quadruplets très proches l'un de l'autre vers les champs faibles (figure 3). Les positions des centres de ces divers massifs ont été consignées dans le tableau III. Un travail analogue n'a pu être réalisé avec le vanadium(V) dont le moment quadrupolaire est élevé (111). De même, le complexe $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$ n'a pas été étudié par suite de sa solubilité trop faible pour une telle mesure.

Lorsque le radical R' est le groupe CF_3, il apparaît un pic intense (deux pour le complexe $(Et_4N)\{VOF_3(btfa)\}$) voisin de celui correspondant à CF_3CO_2H (tableau III).

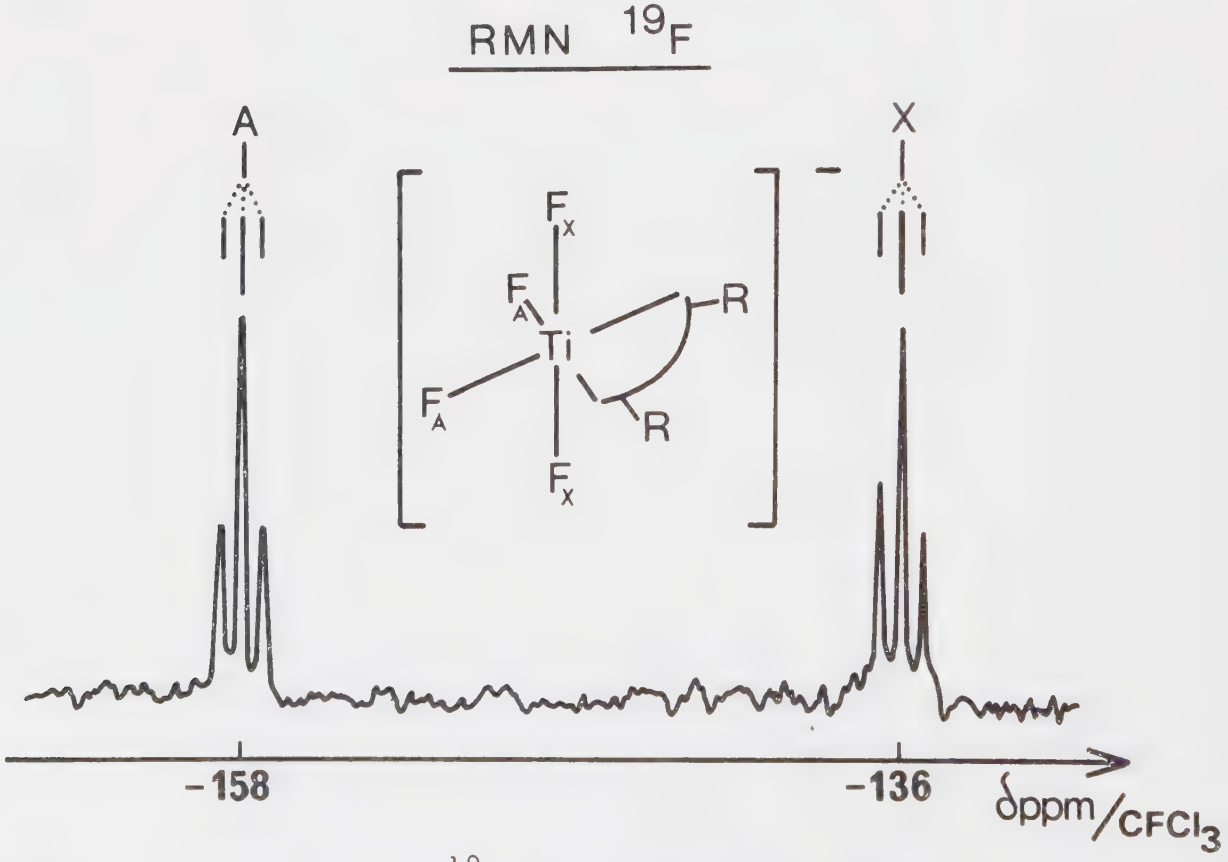


Figure 2 - Spectre RMN (^{19}F) du complexe $(Et_4N)\{TiF_4(acac)\}$.

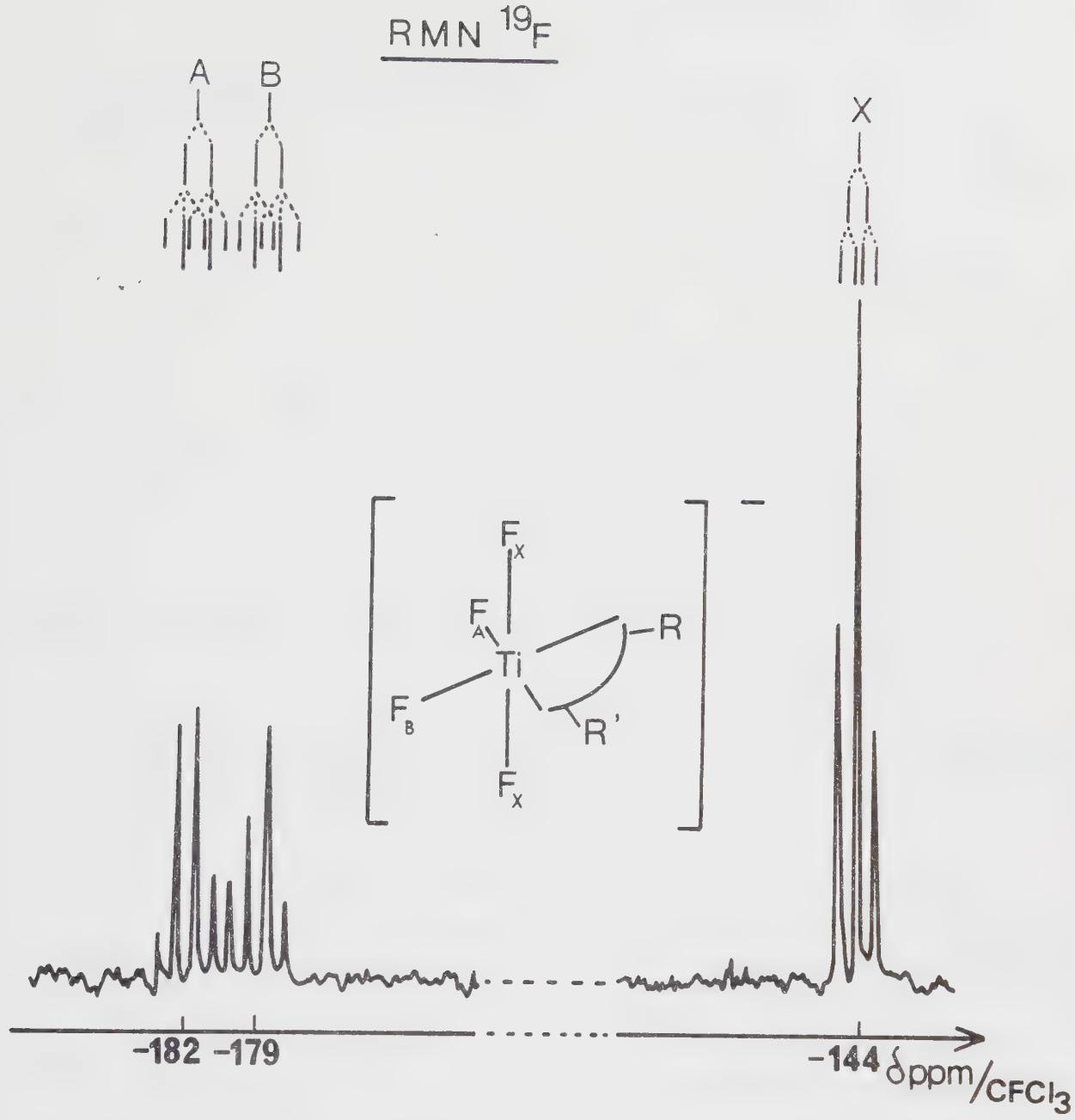


Figure 3 - Spectre RMN (^{19}F) du complexe $(Et_4N)\{TiF_4(btfa)\}$.

5. Etude cristallographique

Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER des dérivés du titane et du vanadium avec le dibenzoylméthane (dbm) présentent de grandes analogies qui laissent présager une isotypie.

Par évaporation lente du solvant, nous avons obtenu des monocristaux du dérivé $(Et_4N)\{VOF_3(btfa)\}$ et pu déterminer la maille et le groupe spatial. Les résultats sont les suivants :

système orthorhombique

$a = 14,3 \pm 0,1$ Å

$b = 38,7 \pm 0,1$ Å

$c = 15,30 \pm 0,03$ Å

$V = 8450 \pm 80$ Å^3

$d_{mes} = 1,51 \pm 0,02$ (flottation)

$Z = 16$

$d_{calc.} = 1,48 \pm 0,02$

groupe : F_{dd2}

II. DISCUSSION

1. Complexes de départ

Les complexes $(Et_4N)\{VOF_4(H_2O)\}$ et $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$ ont été obtenus (cf. partie expérimentale) par l'addition d'une solution aqueuse de fluorure de tétraéthylammonium à une solution fluorhydrique d'oxyde métallique V_2O_5 ou TiO_2. Dans le dernier cas, l'emploi du tétrafluorure TiF_4 conduit au même résultat. Malgré des variations du rapport Et_4NF/Ti, il ne nous a pas été possible d'obtenir l'hexafluorotitanate(IV) $(Et_4N)_2\{TiF_6\}$. Le dérivé du titane(IV) est stable et recristallisable dans l'acétonitrile. Par

contre, le complexe du vanadium(V) est très hygroscopique et n'a pas pu, de ce fait, être soumis à la microanalyse. Ces deux ions possèdent une géométrie pseudo-octaédrique et il est très vraisemblable que la position en *trans* de l'oxygène fixé au vanadium(V) soit occupée par la molécule d'eau (figure 4).

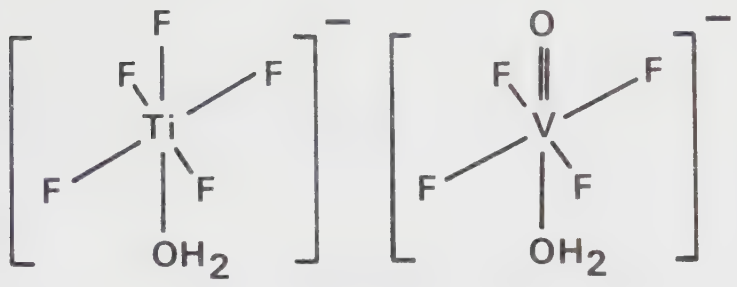


Figure 4 - Configuration des ions de départ $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ et $\{VOF_4(H_2O)\}^-$.

2. Stéréochimie des complexes du titane(IV) avec les β-dicétones et interprétation des spectres R.M.N. (^{19}F)

Les mesures de conductivité et les études R.M.N. indiquent la chélation de l'anion β-dicétonato au cation central. Un entourage pseudo-octaédrique, avec deux sommets en *cis* occupés par les atomes coordinateurs du ligand organique, les quatre autres l'étant par des "fluor", est compatible avec l'allure des spectres R.M.N. (^{19}F). Lorsque les groupes R et R' sont identiques, les deux "fluor" situés dans le même plan que les "oxygène" sont équivalents (figure 2). Ils ne le sont plus lorsque R et R' sont différents (figure 3). Dans ce dernier cas, le spectre est de type ABX_2, la partie X_2 apparaissant à champ fort. Par analogie, dans le cas de l'acétylacétone où le spectre est de type A_2X_2, le triplet le plus déplacé vers ce domaine a été attribué aux "fluor" en *cis* des "oxygène". Cet assignement est en accord avec ceux proposés par d'autres auteurs dans des composés moléculaires comparables (112 à 115).

L'interprétation du spectre ABX_2 est donnée sur la figure 3. Les constantes de couplage J_{AX}, J_{BX} et J_{AB} sont de l'ordre de 40 Hz. Un calcul exact de ces valeurs est difficile, l'enregistrement n'ayant pu seulement être réalisé que sur une échelle peu étalée. L'écart $\nu_A-\nu_B$ a été trouvé égal à 2,7 ppm pour btfa, 4,3 ppm pour ttfa et 2,5 ppm pour bzac. Ces grandeurs sont en bon accord avec celles trouvées par SERPONE et coll. (95) pour le composé $\{TiF_2(bzac)_2\}$: J_{AB} = 40,8 Hz et $\nu_A-\nu_B$ = 3,3 ppm. Par contre, il faut noter d'une part que le déplacement chimique des "fluor" est fortement perturbé puisque, dans ce dérivé, le signal était situé à - 232,8 ppm et que, d'autre part, l'écart $(\nu_A-\nu_B)/J_{AB}$ varie entre 3,5 et 6 de telle sorte que les systèmes étudiés ici doivent être considérés comme très fortement couplés.

3. Déplacement chimique de l'hydrogène en α

L'examen du tableau III fait apparaître, d'un complexe à l'autre, une variation nette du déplacement chimique δ'_H de l'hydrogène en α.

Le graphe de la fonction $\delta'_H = f(\delta_H)$, où δ_H symbolise la valeur du déplacement chimique du même proton dans le coordinat libre sous forme énolique, est approximativement une droite d'équation :

$\delta'_H = 0,88\ \delta_H + 0,76$ (équation (1), cf. tableau III et figure 5).

Ceci indique que, lors de la chélation de l'ion β-dicétonate sur le titane(IV) ou sur le proton énolique, les perturbations provoquées au niveau de l'hydrogène en α sont comparables.

4. Déplacement chimique des "fluor"

Les valeurs consignées dans le tableau III montrent que les "fluor" en *trans* des "oxygène" sortent à champ plus faible et qu'ils sont plus sensibles à la nature des radicaux R et R'. Ces remarques sont à rapprocher de celles signalées par MICHELSON et coll. (112) lors de l'étude des dérivés de type $\{TiF_4L_2\}$ (L = oxyde de pyridine ou de quinoléine substituée). Ce phénomène peut être expliqué. Les "fluor" et l'ion β-dicétonate possèdent des orbitales π pleines qui recouvrent des orbitales d_π vides du titane(IV). Pour une orbitale d_π donnée de l'ion métallique,

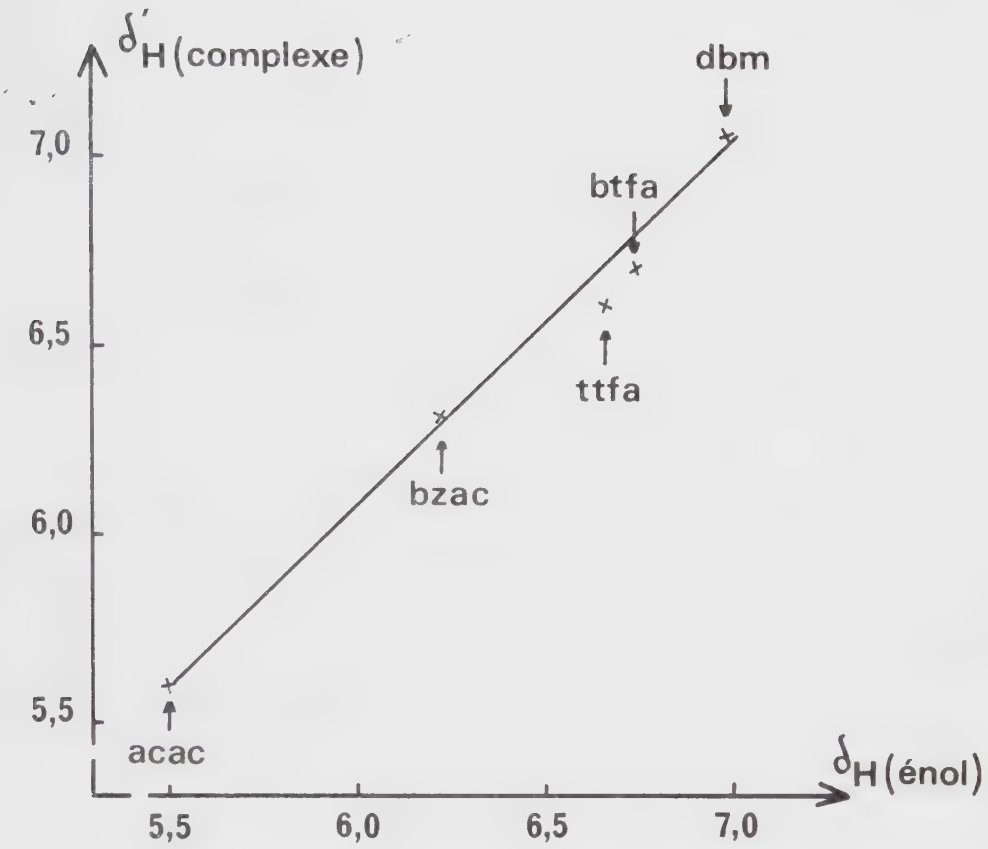


Figure 5 - Etude de la courbe $\delta'_H = f(\delta_H)$.

δ'_H et δ_H : déplacement chimique du proton en α respectivement dans le complexe et dans le coordinat sous forme énolique.

un fluor situé en *trans* par rapport à un oxygène, noté $F_{trans/O}$, est en compétition avec un oxygène, tandis que $F_{cis/O}$ l'est avec un autre fluor. Le pouvoir donneur π de la β-dicétone étant plus faible, $F_{trans/O}$ peut provoquer vers le titane(IV) un transfert p_π-d_π plus important que $F_{cis/O}$. De ceci découle un déblindage des $F_{trans/O}$ et un déplacement vers les champs faibles du signal correspondant par suite d'un effet paramagnétique. Ce raisonnement est en accord avec les positions respectives du doublet et du quintuplet pour les espèces $\{TiF_5L\}^-$ (voir partie B de ce chapitre) et avec l'observation suivante. Lorsque le nombre de coordinats F fixés sur le titane(IV) augmente, le transfert p_π-d_π provenant de chaque fluor est restreint, et les signaux se déplacent vers les champs forts (exemple : $\{TiF_2(bzac)_2\}$ = - 232,8 ppm (95); $\{TiF_4(bzac)\}^-$ = - 134 et - 160 ppm, $\{TiF_6\}^{2-}$ = - 75 ppm (92)).

5. Isomérie des complexes du vanadium(V)

Le remplacement d'un fluor par un oxygène, lorsque l'on passe du titane(IV) au vanadium(V), permet d'envisager, dans ce dernier cas, deux configurations possibles pour les complexes (figure 6). Encore convient-il d'ajouter qu'au schéma b correspondent deux isomères lorsque la β-dicétone est asymétrique.

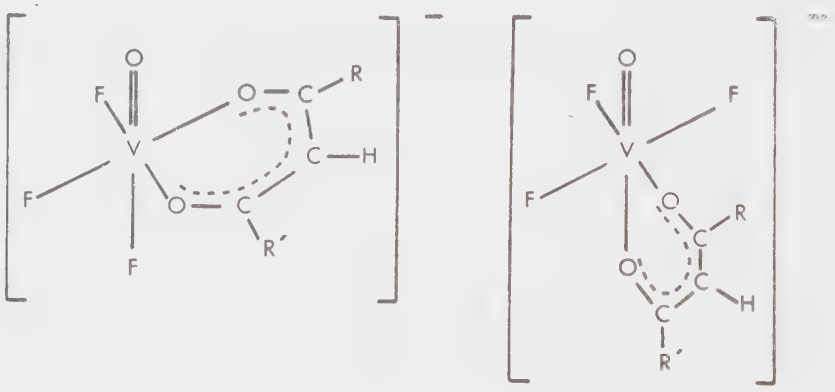


Figure 6 - Isomérie des ions de type $\{VOF_3(BB)\}^-$.
Deux formes sont possibles pour "b" suivant que R ou R' est en *trans* de l'oxygène terminal.

Par des études infrarouges et R.M.N. (^{19}F), on a montré au laboratoire que dans les ions $\{MoO_2F_2(\beta\text{-dic})\}^-$ (116) et $\{Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\}^{2-}$ (M = Mo,W) (117), pour lesquels plusieurs isomères sont théoriquement prévus, seule existe la forme où les deux atomes d'oxygène du groupement MO_2 sont situés en *trans* des "oxygène" du coordinat organique. La stabilité de cet arrangement s'explique du fait que les atomes les plus fortement donneurs π (les "oxygène" terminaux) sont alors en *trans* des atomes ayant le pouvoir donneur π le plus faible (les "oxygène" du ligand organique).

Pour des raisons analogues, il est alors très probable que l'oxygène du groupe VO se trouve en *trans* de la molécule organique, de telle sorte que la configuration représentée figure 6a est moins vraisemblable. Ce résultat est en accord avec les conclusions de BUSLAEV et coll. (74) relatives à la stéréochimie du complexe $\{MoOF_3(acac)\}$.

On peut alors penser qu'avec btfa, coordinat asymétrique, la présence de deux pics dans la région du CF_3 (ainsi que dans le domaine de l'hydrogène en α) provient de l'existence des deux formes correspondant au schéma 6b. On a vérifié, par addition de coordinat, qu'aucun de ces signaux n'était dû à une décomposition de l'anion complexe; celle-ci apparaît lentement et se manifeste par l'apparition d'un troisième pic, dont la position correspond à celle de CF_3 dans la molécule libre de btfa (figure 7). L'enregistrement des spectres à diverses températures fait apparaître un phénomène complexe qui n'a pu être interprété. Lors d'une augmentation progressive de la température, les deux pics coalescent puis se séparent de nouveau. Ce processus est réversible.

6. Remarque concernant les β-dicétones

Il est intéressant de constater que les déplacements chimiques de l'hydrogène en α et des "fluor" liés au titane(IV) varient de manières sensiblement parallèles. Ainsi, à l'acétylacétone et à la benzoylacétone correspondent des signaux plus déplacés vers les champs forts que ceux attribuables aux coordinats btfa, ttfa et dbm. En terme de radicaux, ceci

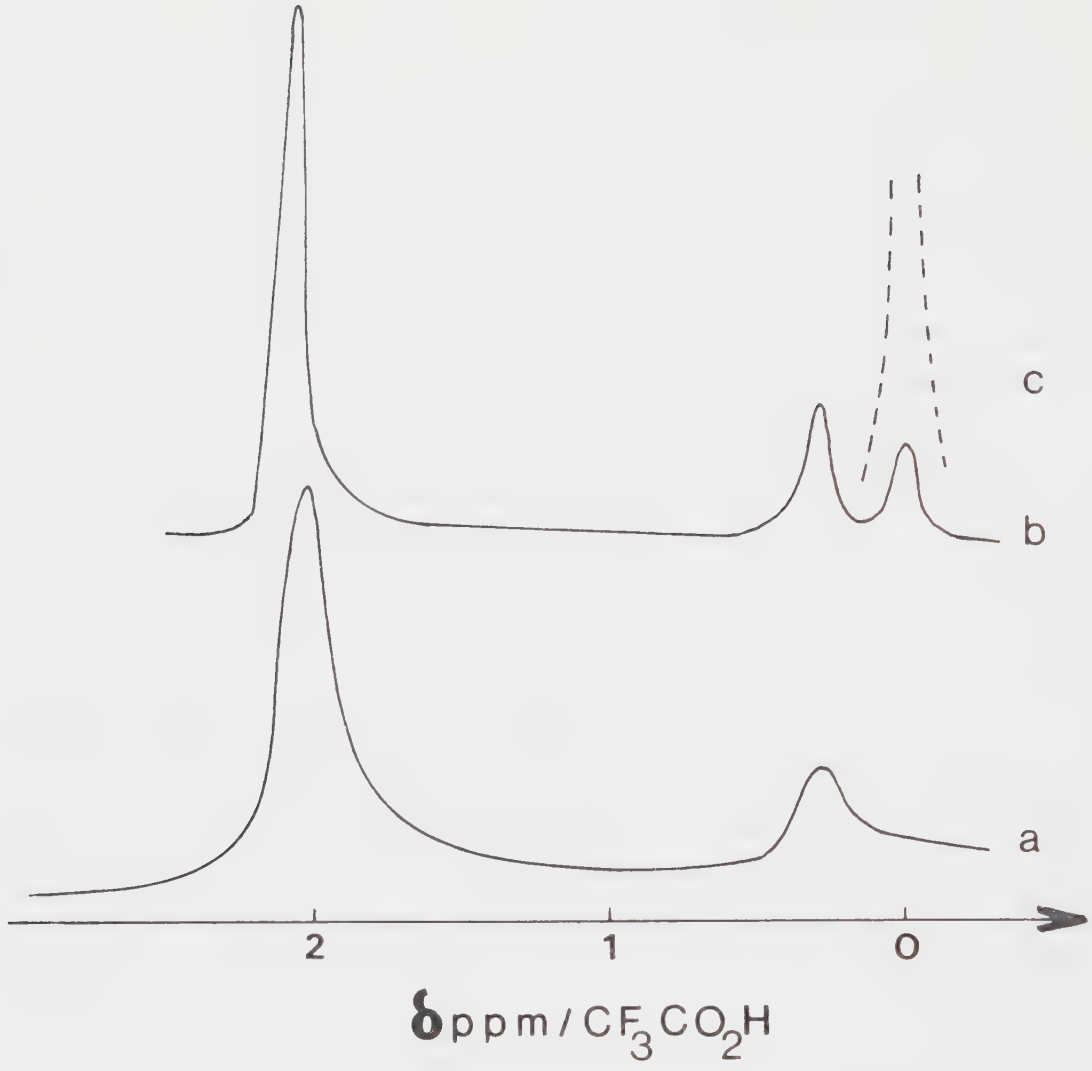


Figure 7 - Spectre RMN (^{19}F) du complexe $(Et_4N)\{VOF_3(btfa)\}$ dans la région des CF_3.

a = solution fraîchement préparée,

b = solution préparée depuis deux jours,

c = après addition de btfaH.

se traduit par la remarque suivante : la substitution d'un groupe CH_3 par CF_3 (passage de bzac à btfa) puis d'un groupe CF_3 par C_6H_5 (passage de btfa au dbm) provoque un déplacement progressif des signaux vers les champs faibles.

B. SUBSTITUTION DE LA MOLECULE D'EAU DANS LE COMPLEXE $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$

En faisant réagir des coordinats monodentés à atomes d'oxygène coordinateurs (oxydes d'amines et oxyde de triphénylarsine) sur le dérivé $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$, nous avons séparé, après évaporation d'une partie du solvant, des précipités blancs cristallisés.

1. Oxyde de pyridine

Avec l'oxyde de pyridine, nous avons obtenu un échantillon dont le spectre R.M.N. (^{19}F) en solution dans l'acétonitrile est formé uniquement d'un doublet et d'un quintuplet (figure 8), la constante de couplage valant 39 (±1) Hz (tableau IV); les résultats de l'analyse centésimale (voir partie expérimentale) s'accordent alors avec la formule $(Et_4N)\{TiF_5(pyO)\}$ démontrant ainsi la substitution de la molécule d'eau par la molécule organique. Ceci est confirmé par l'examen du spectre infrarouge. Les bandes spécifiques du ligand H_2O sont absentes tandis que les vibrations ν_{NO} (1211 F et 1225 F) et δ_{NO} (839 M) sont déplacées par rapport à l'oxyde de pyridine non lié $\{\nu_{NO}$ = 1240 F, δ_{NO} = 838 F$\}$.

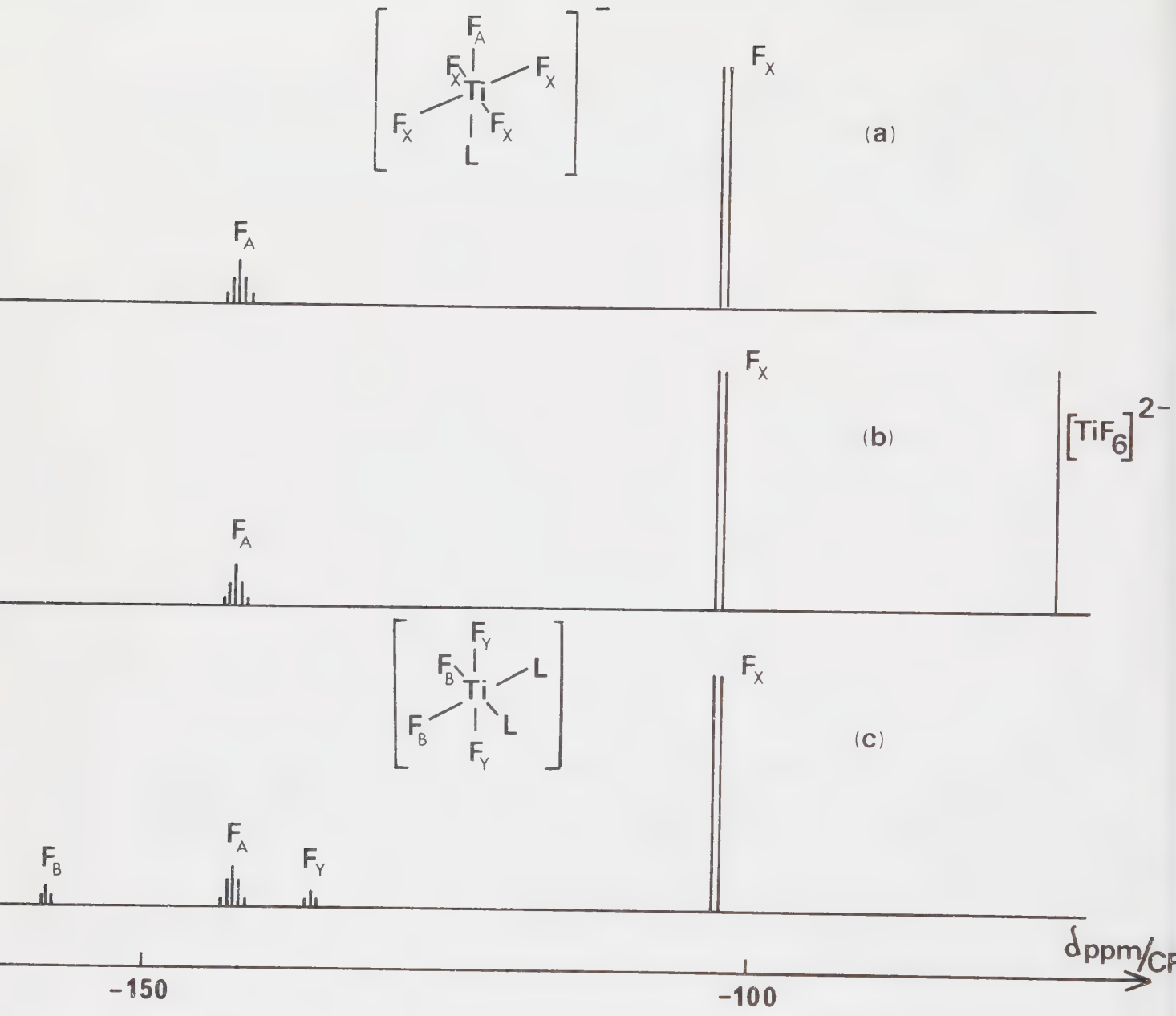


Figure 8 - Allure du spectre RMN (^{19}F) des échantillons de $(Et_4N)\{TiF_5(pyO)\}$ (solvant : CH_3CN).

a = échantillon donnant de bons résultats analytiques

b = mélange $\{TiF_5(pyO)\}^-$ - $\{TiF_6\}^{2-}$

c = mélange $\{TiF_5(pyO)\}^-$ - $\{TiF_4L_2\}$.

TABLEAU IV

ETUDE DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES "FLUOR" DES ESPECES $\{TiF_5L\}^-$ et $\{TiF_4L_2\}$ (f).

Nature de L		pyO	picO	lutO	dmso	H_2O(d)	MeOH(e)	EtOH(e)	iPrOH(e)
$\{TiF_5L\}^-$	doublet F_X	- 102,5	- 99,5	- 103	- 93	- 95	- 96,5	- 99	- 102
	quintuplet F_A	- 142	-140,5	- 143	-162	-169	-173	-182	- 184
$\{TiF_4L_2\}$	triplet F_Y	- 136(a)	-131(c)		-139,5		-143	-146	- 148
	triplet F_B	- 158,5(b)	-151(c)		-187		-203	-206	- 206

Les déplacements chimiques sont notés positivement vers les champs forts. Référence : $CFCl_3$

(a) et (b) : valeurs notées par RAGSDALE et coll. (119) : - 134 et - 157 ppm.

(c) cf. réf. (119) (d) cf. réf. (92) (e) cf. réf. (120) (f) les notations sont celles de la figure 8

Lors d'autres essais, le même procédé nous a conduit à des mélanges. Les spectres R.M.N. (^{19}F) révèlent alors, en plus du doublet et du quintuplet déjà signalés, soit un pic unique vers - 75 ppm assignable à $\{TiF_6\}^{2-}$, soit les deux triplets de même intensité, caractéristiques de l'espèce $\{TiF_4L_2\}$ (figure 8). Ce phénomène est à attribuer, d'une part à la difficulté d'opérer en proportions stoechiométriques par suite de l'hygroscopicité de la molécule organique, d'autre part au fait que le dérivé $(Et_4N)\{TiF_5L\}$ est plus soluble que les composés $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$ et $\{TiF_4L_2\}$.

2. Oxydes de picoline, de lutidine et de triphénylarsine

Avec ces oxydes d'amines, outre le doublet et le quintuplet (tableau IV), apparaît, en R.M.N. (^{19}F), le signal spécifique de l'ion $\{TiF_6\}^{2-}$, indiquant ainsi une réaction incomplète ou équilibrée.

Avec l'oxyde de triphénylarsine, le produit obtenu est trop peu soluble pour permettre une étude analogue, mais l'absence sur le spectre infrarouge des absorptions correspondant au cation montre que le complexe synthétisé est le dérivé moléculaire de type $\{TiF_4L_2\}$. Cette constatation est analogue à celle effectuée par CALVES (118) lors de l'étude de la substitution de la molécule d'eau du complexe $(Et_4N)\{WO(O\text{-}O)F_3(H_2O)\}$.

3. Diméthylsulfoxyde

Contrairement aux cas précédents, nous n'avons pas isolé de précipité mais opéré directement en solution. Les pics pointés en R.M.N. (^{19}F), après dissolution du complexe dans un mélange acétonitrile-diméthylsulfoxyde (6:1 en poids) correspondent à l'espèce $\{TiF_5(dmso)\}^-$ (tableau IV). Il n'en est plus de même lorsque le composé de départ est directement dissous dans le diméthylsulfoxyde. Seuls existent alors les deux triplets caractéristiques de l'espèce $\{TiF_4(dmso)_2\}$ (tableau IV).

4. Remarques concernant les déplacements chimiques

Les résultats rassemblés dans le tableau IV ont été schématisés sur la figure 9. Bien que les conditions d'enregistrement (solvant et température) ne soient pas les mêmes dans tous les cas, certaines conclusions paraissent évidentes :

- la substitution d'un fluor par un coordinat organique, c'est-à-dire le passage de $\{TiF_6\}^{2-}$ à $\{TiF_5L\}^-$ ou de $\{TiF_5L\}^-$ à $\{TiF_4L_2\}$, s'accompagne d'un déplacement des pics vers les champs faibles;
- les "fluors" situés en *trans* d'un autre fluor, F_X et F_Y, sortent à champ plus fort que ceux situés en *trans* d'un coordinat, F_A et F_B, et sont moins sensibles à la nature de L;
- les déplacements chimiques trouvés pour l'eau et le diméthylsulfoxyde sont assez proches et intermédiaires entre ceux des alcools d'une part et des oxydes d'autre part. Ceci traduit la variation des pouvoirs donneurs π : alcools << eau et diméthylsulfoxyde << oxydes d'amines aromatiques.

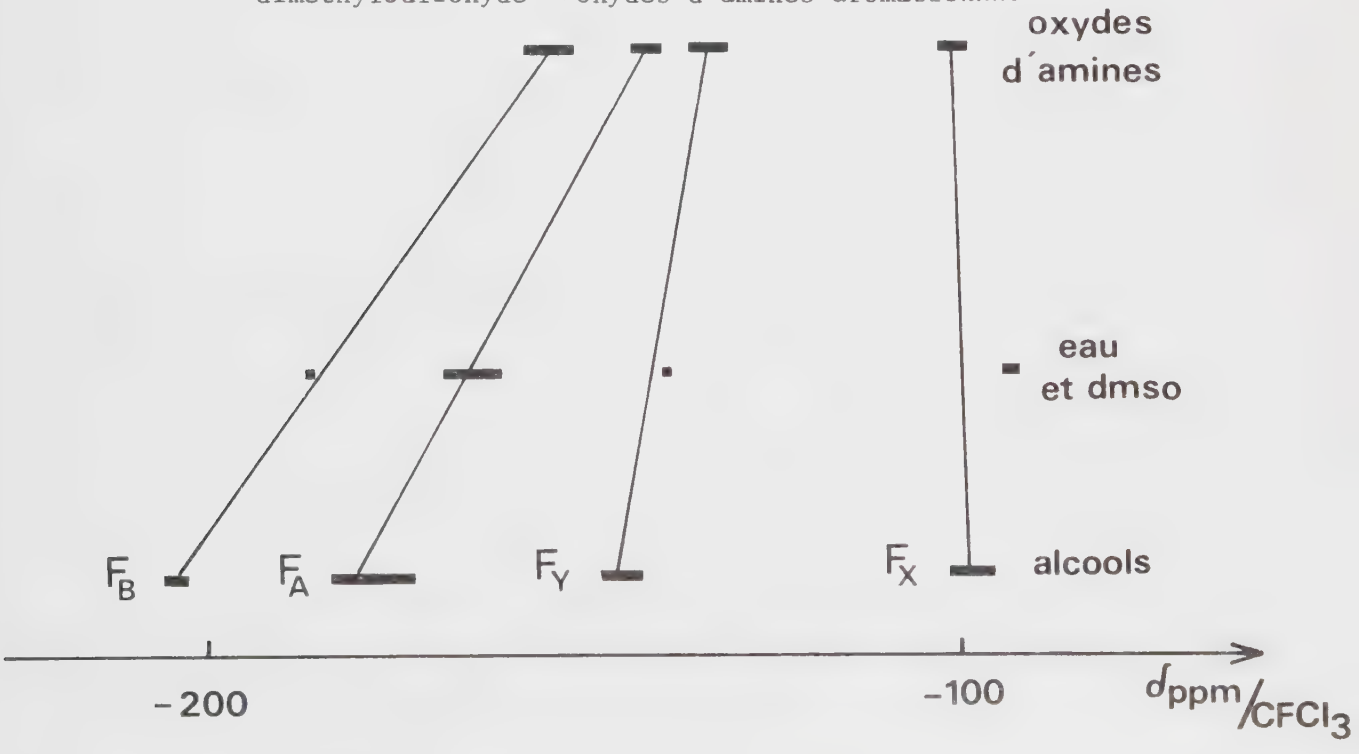


Figure 9 - Etude des déplacements chimiques des espèces $\{TiF_5L\}^-$ et $\{TiF_4L_2\}$.

Les notations sont analogues à celles employées dans la figure 8.

CONCLUSION

Le cation tétraéthylammonium $\{(C_2H_5)_4N\}^+$, plus volumineux que ceux utilisés par d'autres auteurs, stabilise, à l'état solide, non pas l'anion $\{TiF_6\}^{2-}$, mais l'ion $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ seulement mis en évidence en solution jusqu'à présent. L'existence de la liaison Ti-H_2O, plus faible qu'une liaison Ti-F, confère à ce dérivé une réactivité supérieure à celle des hexafluorotitanates(IV). La substitution de la molécule d'eau par des coordinats monodentés à oxygène coordinateur conduit aux composés de type $(Et_4N)\{TiF_5L\}$, mais seul celui où L = pyO a pu être isolé pur à l'état solide. En milieu organique, les β-dicétones réagissent sur l'ion $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ pour donner les anions complexes $\{TiF_4(BB)\}^-$, de géométrie pseudo-octaédrique. Des dérivés isoélectroniques ont été obtenus avec le vanadium(V). Ils admettent la stoechiométrie générale $(Et_4N)\{VOF_3(BB)\}$.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PREPARATIONS ET ANALYSES

A. Dérivés du titane

1. *Pentafluoro-aquotitanate(IV) de tétraéthylammonium* : $\{(C_2H_5)_4N\}\{TiF_5(H_2O)\}$

Du tétrafluorure de titane(IV) TiF_4 est dissous dans le minimum d'eau. On ajoute, dans le rapport 1:1, une solution aqueuse de fluorure de tétraéthylammonium Et_4NF puis quelques gouttes d'acide fluorhydrique (40%). Après évaporation sur bain de sable, on obtient un complexe blanc, filtré et séché sous vide (P_4O_{10}). Le complexe est recristallisable dans CH_3CN.

Analyses :

Calc.% :	C	33,0	N	4,8	F	32,6	H	7,6 pour $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$
		45,5		6,6		27,0		9,5 pour $(Et_4N)\{TiF_6\}$
Tr.% :		32,9		5,0		32,6		7,6

Remarque : L'addition de fluorure de tétraéthylammonium dans le rapport 2:1 (Et_4NF/TiF_4) conduit au même dérivé et non à l'hexafluorotitanate(IV) $(Et_4N)_2\{TiF_6\}$.

2. *Complexes avec les β-dicétones*

On mélange, dans le rapport 1:1, des solutions du complexe précédent et du coordinat organique. Le précipité est filtré, lavé à l'éther et porté sous vide (P_4O_{10}).

Tétrafluoro(diphényl-1,3 propanedionato-1,3)titanate(IV) de tétraéthylammonium :

$\{(C_2H_5)_4N\}\{TiF_4(C_{15}H_{11}O_2)\}$ *Solvant : acétonitrile*

La précipitation d'un complexe jaune commence lors de l'addition du coordinat.

Analyses :

Calc.% :	C	57,8	N	2,9	F 15,9
Tr.% :		57,7		3,0	15,8

Tétrafluoro(trifluoro-1,1,1 phényl-4 butanedionato-2,4)titanate(IV) de tétraéthylammonium : $\{(C_2H_5)_4N\}\{TiF_4(C_{10}H_6F_3O_2)\}$ *Solvant : éthanol*

Quelques minutes après l'addition, la solution laisse déposer une poudre cristalline rose.

Analyses :

Calc.% :	C	46,0	N	3,0	F 28,4
Tr.% :		46,2		3,2	28,0

Tétrafluoro(trifluoro-1,1,1 thénoyl-4 butanedionato-2,4)titanate(IV) de tétraéthylammonium : $\{(C_2H_5)_4N\}\{TiF_4(C_8H_4SF_3O_2)\}$ *Solvant : éthanol*

Le précipité, blanc, n'apparaît que lorsque le mélange est porté à basse température.

Analyses :

Calc.% :	C	40,3	N	2,9	F 27,7
Tr.% :		40,3		3,1	27,9

Tétrafluoro(pentanedionato-2,4)titanate(IV) de tétraéthylammonium :

$\{(C_2H_5)_4N\}\{TiF_4(C_5H_7O_2)\}$ *Solvant : éthanol*

Après évaporation d'une partie du solvant, une poudre blanche apparaît.

Analyses :

Calc.% :	C	44,3	N	4,0	H	7,7
Tr.% :		44,1		3,9		7,5

Tétrafluoro(phényl-1 butanedionato-1,3)titanate(IV) de tétraéthylammonium :

$\{(C_2H_5)_4N\}\{TiF_4(C_{10}H_9O_2)\}$ *Solvant : éthanol*

Un précipité jaune pâle se forme après évaporation partielle du solvant.

Analyses :

Calc.% :	C	52,1	N	3,4	F	18,3	H	7,0
Tr.% :		51,2		3,3		17,9		7,1

3. Complexes avec les coordinats monodentés à atomes d'oxygène coordinateurs

Pentafluoro(N-oxyde de pyridine)titanate(IV) de tétraéthylammonium :

$\{(C_2H_5)_4N\}\{TiF_5(C_5H_5NO)\}$

On mélange dans le rapport 1:1 des solutions éthanoliques de $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$ et d'oxyde de pyridine. On porte à reflux pendant une heure environ. Après évaporation sous vide, un complexe blanc précipite. Il est filtré et séché à l'éther.

Analyses :

Calc.% :	C	42,4	N	7,6	F	25,8	H	6,8
Tr.% :		42,7		7,8		25,7		6,8

Autres coordinats

Un procédé analogue a été suivi avec picO, lutO et ϕ_3AsO. Le précipité est alors redissous dans l'acétonitrile pour l'étude R.M.N. (^{19}F). Dans les deux premiers cas, les signaux relatifs à $\{TiF_5L\}^-$ et $\{TiF_6\}^{2-}$ apparaissent par suite de la présence de mélange. Avec ϕ_3AsO, on isole, par ce processus, le complexe moléculaire $\{TiF_4(\phi_3AsO)_2\}$.

B. Dérivés du vanadium

1. Oxotétrafluoro-aquovanadate(V) de tétraéthylammonium :

$\{(C_2H_5)_4N\}\{VOF_4(H_2O)\}$

A une solution d'hémipentoxyde de vanadium(V) V_2O_5 dissous dans le minimum d'acide fluorhydrique (40%), on ajoute du fluorure de tétraéthylammonium (rapport $Et_4NF/V_2O_5 = 2$) en solution aqueuse. L'évaporation sur bain de sable permet d'obtenir un précipité jaune pâle que l'on filtre et porte sous vide.

Analyses :

Calc.% :	V	17,5	pour $(Et_4N)\{VOF_4(H_2O)\}$
		12,1	pour $(Et_4N)_2\{VOF_5\}$
Tr.% :		17,4	

Ce composé, hygroscopique, n'a pu être soumis à la microanalyse. Les dosages de vanadium(V) sont reproductibles pour des échantillons fraîchement préparés et gardés sous vide.

2. *Complexes avec les β-dicétones*

Le procédé de synthèse est le même qu'avec le titane.

Oxotrifluoro(diphényl-1,3 propanedionato-1,3)vanadate(V) de tétraéthylammonium : $\{(C_2H_5)_4N\}\{VOF_3(C_5H_{11}O_2)\}$ *Solvant : acétonitrile*

Lors de l'addition, la solution vire du jaune clair au rouge brun. A basse température, un précipité de couleur violette se dépose.

Analyses :

Calc.% :	C	57,8	N	2,9	F 12,0
Tr.% :		58,0		3,1	11,9

Oxotrifluoro(trifluoro-1,1,1 phényl-4 butanedionato-2,4)vanadate(V) de tétraéthylammonium : $\{(C_2H_5)_4N\}\{VOF_3(C_{10}H_6F_3O_2)\}$ *Solvant : éthanol*

La précipitation ne commence qu'après évaporation sous vide d'une partie du solvant.

Analyses :

Calc.% :	C	46,0	N	3,0	F 24,3
Tr.% :		45,5		3,1	23,8

Remarque: Les coordinats acac, bzac et ttfa conduisent à une réduction partielle ou complète du vanadium(V).

II. PROPRIETES PHYSIQUES

Les complexes du titane(IV) sont blancs ou faiblement colorés. Leur facilité d'obtention augmente dans le sens : acac < btfa ∿ ttfa < dbm. Leur solubilité dans l'alcool et l'acétonitrile varie en ordre inverse. Les dérivés du vanadium(V), de couleur brun violet, sont très solubles en milieu organique. Tous sont insolubles dans l'eau. Stables à l'air, sauf le composé du titane avec l'acétylacétone, légèrement hygroscopique, ils ont été caractérisés par leur diagramme de DEBYE-SCHERRER.

CHAPITRE III

PEROXOCOMPLEXES DU TITANE(IV).

INTRODUCTION

La coloration orangée, observée lorsqu'en milieu acide, on dissout, dans l'eau oxygénée, des composés du titane(IV) et du vanadium(V), est particulièrement connue et est à attribuer selon JORGENSEN (50) à un transfert électronique du groupe "peroxo" (qui possède quatre électrons antiliants) vers l'ion métallique. Vu son importance dans le domaine analytique, ce phénomène a suscité de nombreux travaux se rapportant essentiellement aux solutions. Mais dans le cas du titane(IV), les résultats sont souvent contradictoires (121 à 123) et, à pH acide, le seul point d'accord consiste dans le fait que le rapport O_2^{2-}/Ti est égal à un. En ce qui concerne l'état solide, plusieurs composés avaient été isolés mais leur formule et surtout leur structure étaient souvent mal connues. Certains avaient été caractérisés de manière nette. Il en est ainsi pour le complexe $(NH_4)_3\{Ti(O-O)F_5\}$ (124), isostructural de $(NH_4)_3\{ZrF_7\}$ (43), et pour les peroxochlorotitanates(IV) de type $M_2\{Ti(O-O)Cl_4(H_2O)\}$ (M = Rb,Cs) (125). En 1970, MUHLEBACH et coll. (126), synthétisaient des nouveaux dérivés de formule $M_2\{Ti_2O(O-O)_2(dipic)_2(H_2O)_2\}$, xH_2O (M = K, x = 3; M = Na, x = 6), $\{Ti(O-O)(dipic)(H_2O)_2\},2H_2O$ $K_2\{Ti(O-O)(OH)(nta)\},3H_2O$ et $K_2\{Ti(O-O)(edta)\},H_2O$(dipic H_2 = acide dipicolinique = $C_7O_4H_5N$, ntaH_3 = acide nitrilotriacétique = $N(CH_2COOH)_3$, edta H_4 = acide éthylène diamine tétracétique = $C_{10}O_8H_{16}N_2$).

Les études radiocristallographiques complètes de $K_2\{TiO(O-O)_2(dipic)_2(H_2O)_2\},3H_2O$, $K_2\{Ti(O-O)F_2(dipic)\},2H_2O$ et $\{Ti(O-O)(dipic)(H_2O)_2\},2H_2O$ permettaient à SCHWARZENBACH (127) de mettre en évidence une coordinence sept de l'ion métallique, en forme de bipyramide pentagonale comme dans $\{Ti(O-O)F_5\}^{3-}$, la dimérisation du premier étant assurée par un pont Ti-O-Ti pratiquement linéaire. Quant aux autres complexes signalés, ils sont amorphes et leur stoechiométrie n'est connue que de manière approximative. En résumé, seul un peroxotitane(IV) moléculaire avec un coordinat organique avait été obtenu sous forme cristallisée. Aussi notre but a-t-il été d'analyser le comportement du titane(IV) dans des peroxocomplexes moléculaires originaux.

Les dérivés étudiés de type $\{Ti(O-O)F_2(H_2O)(AA)\}$, $\{Ti(O-O)(SO_4)(H_2O)(AA)\}$ et $\{Ti(O-O)(SO_4)L_3\},3H_2O$ (AA = phen,bpy ; L = picO) seront décrits en tant que composés peroxotitane(IV) à coordinence sept. Si cette stéréochimie paraît la plus vraisemblable, nous montrerons que des doutes subsistent et qu'ils ne pourront être levés que par des études cristallographiques complètes.

RESULTATS

Les résultats analytiques (voir partie expérimentale) correspondent à un rapport peroxyde/métal égal à un.

1. Conductivités

Le seul dérivé suffisamment soluble dans l'acétonitrile pour permettre une telle étude est le dérivé sulfaté avec l'oxyde de picoline, pour lequel la valeur trouvée ($6\Omega^{-1}cm^2mole^{-1}$ pour $c = 10^{-3}M$) est caractéristique de composé moléculaire (107).

2. Spectroscopie infrarouge

a) *molécules d'eau*

Pour les peroxofluorocomplexes du titane(IV), le massif $\nu_{(OH)}$ se situe à une fréquence relativement basse (tableau I) de telle sorte que l'existence d'eau de constitution est à retenir (128).

La valeur proche de 3400 cm^{-1} trouvée dans le cas des composés avec le groupement sulfate (tableau II) correspond à une interaction eau-ion métallique beaucoup plus faible.

De manière générale, la bande correspondant à la vibration $\delta_{(HOH)}$ se situe dans une zone où apparaissent des pics dus aux autres ligands , et son attribution demeure quelquefois incertaine.

b) *groupement peroxyde*

Le groupement O_2^{2-} peut se comporter en tant que coordinat bidenté, monodenté, ponté, ou se trouver dans des molécules d'eau oxyénée de cristallisation (129). La première de ces formes est de loin la plus fréquemment rencontrée. Il lui correspond trois absorptions actives en infrarouge et en Raman : $\nu_{(O-O)}$ (type A_1, vers 900 cm^{-1}), ν_s et $\nu_{as(M\langle^{O}_{O})}$ type A_1 et B_1, entre 500 et 650 cm^{-1}.

Nous avons pointé, entre 850 et 950 cm^{-1}, une bande intense ou un doublet (tableaux I et II) (figures 1 et 2). Dans la région 480-650 cm^{-1}, l'indexation est délicate par suite de l'existence d'absorptions assignables aux vibrations de valence $\nu_{(TiF)}$ ou à celles du groupe SO_4^{2-}. En aucun cas, nous n'avons relevé la présence d'absorption caractéristique de groupe hydroperoxo vers 1200 cm^{-1}.

c) *molécule organique neutre*

Pour tous les dérivés avec les bases organiques bidentées (phen et bpy) (tableaux III et IV) les faits suivants ont été relevés :

- absence de massif vers 2400 cm^{-1} { où apparaîtrait $\nu(\gtrless NH^{+})$};

TABLEAU I

POSITIONS (en cm^{-1}) DES FREQUENCES INFRAROUGES ATTRIBUABLES A LA PARTIE INORGANIQUE DES COMPLEXES FLUORES.

Composés	ν(O–O)	ν_{as}(Ti<O,O>), ν_{s}(Ti<O,O>) et ν(TiF)	Bandes attribuables à la présence de la molécule d'eau (b).
{Ti(O–O)F_2(H_2O)(phen)}	921 TF 915 ep.	617 M , 585 M , 528 F	∿ 3200 F ∿ 750 M
{Ti(O–O)F_2(H_2O)(bpy)}	917 TF	617 M , 575 M , 522 F	∿ 3150 M
$(NH_4)_3${Ti(O–O)F_5} (a)	898 F	595 F , 524 F	

(a) voir réf.(129)

(b) la bande correspondant à $\delta(H_2O)$ n'a pas été pointée par suite de la présence d'absorptions des coordinats.

TABLEAU II

POSITIONS (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DE CERTAINES FREQUENCES D'ABSORPTIONS INFRAROUGES DES COMPLEXES SULFATES.

Composés	$\nu_{(O-O)}$	$\nu_{3(SO_4)} + \nu_{1(SO_4)}$ (a)	autres bandes dues à la partie inorganique et assignement partiel
$\{Ti(O-O)(SO_4)(picO)_3\},3H_2O$ (b)	881 F	1225 TF 1150 TF 1130 ep. 942 F	∿3420 F $\nu_{(OH)}$, 1650 F $\delta_{(HOH)}$, 1209 M $\nu_{(NO)}$, 856 F et 830 F $\delta_{(NO)}$, 627 M, 609 f, 595 M, 580 M. (c)
$\{Ti(O-O)(SO_4)(H_2O)(phen)\}$	920 F	1270 F 1100 TF 1020 TF	∿3440 F $\nu_{(OH)}$, 630 M, 590 M, 360 TF, 325 M
$\{Ti(O-O)(SO_4)(H_2O)(bpy)\}$	918 M 922 ep.	1252 TF 1080 TF 1015 TF	∿3400 M $\nu_{(OH)}$, 680 M, 620 M, 585 F, 365 F, 328F.

(a) Les notations employées sont celles de la référence (132) : $\nu_1 = \nu_{s(SO)}$, $\nu_3 = \nu_{as(SO)}$

(b) Le spectre est mal résolu et n'a pu être enregistré que jusqu'à 400 cm^{-1}, le produit réagissant au contact des lames de CsI;

(c) Valeurs pointées pour picO libre : $\nu_{(NO)}$ = 1245 TF; $\delta_{(NO)}$ = 852 F et 829 ep.

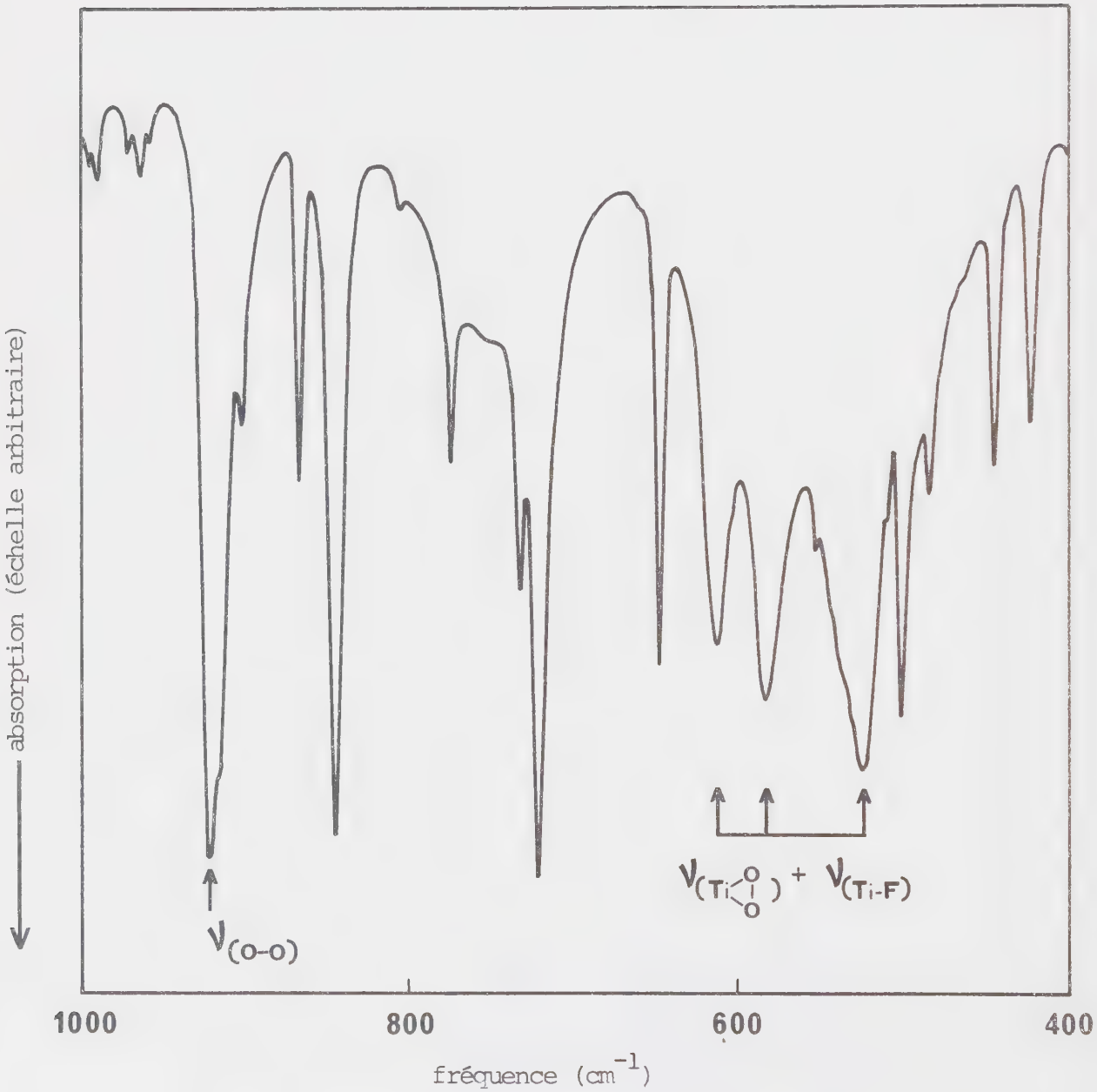


Figure 1 - Spectre infrarouge du complexe $\{Ti(O\text{-}O)F_2(H_2O)(phen)\}$.

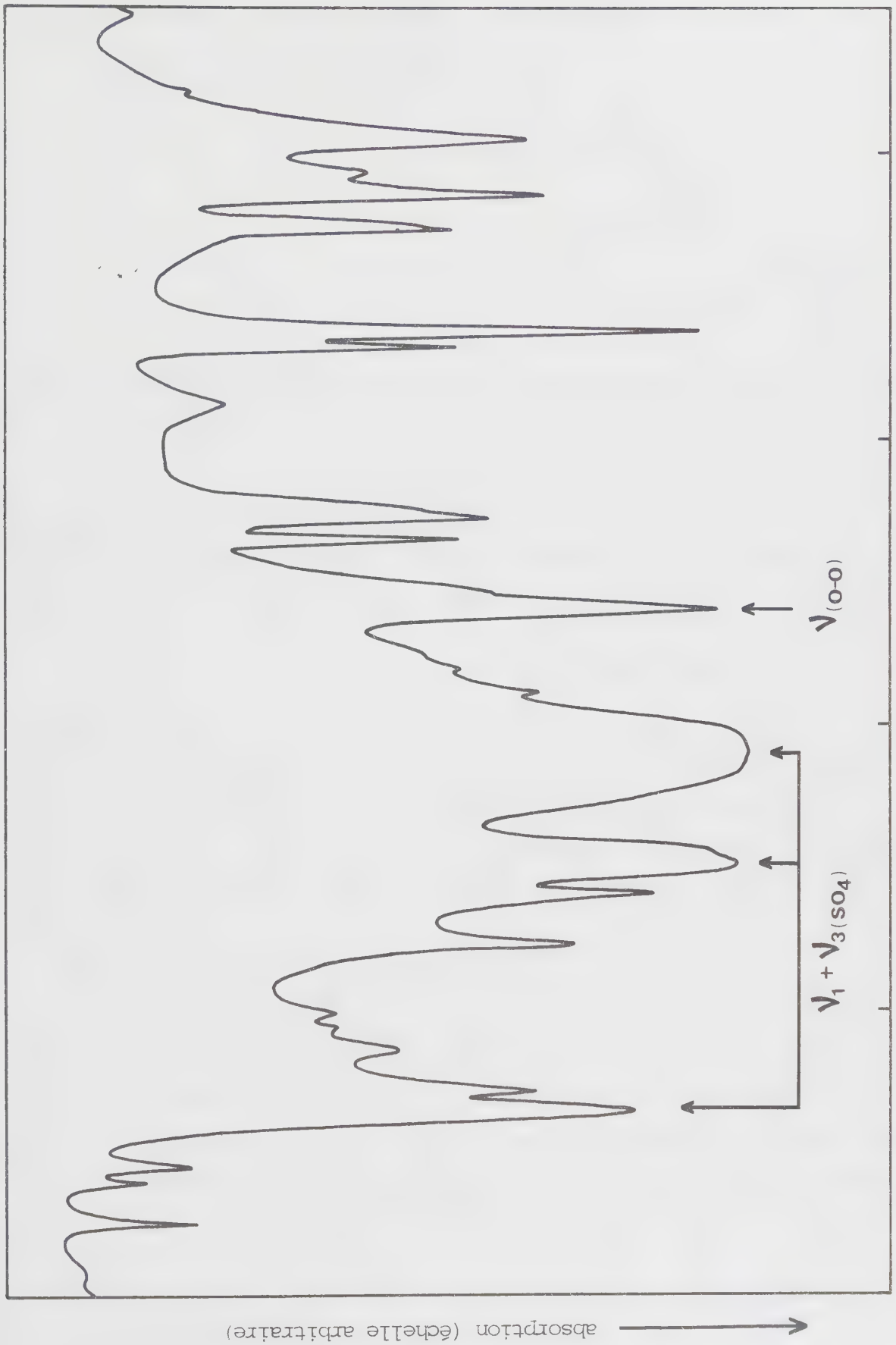


Figure 2 - Spectre infrarouge du complexe {Ti(O-O')(SO_4) (H_2O) (phen')}.

- déplacement assez net vers les hauts nombres d'onde des pics attribuables aux noyaux et situés à 1578 et 1458 cm^{-1} dans la dipyridyle libre, à 1618 cm^{-1} et à 1503 cm^{-1} dans l'o-phénanthroline libre (alors que celui à 1425 cm^{-1} est peu sensible);

- dédoublements des vibrations $\gamma_{(CH)}$ par suite d'un abaissement de symétrie;

- avec la dipyridyle, diminution de plus de 10 cm^{-1} de la fréquence notée à 1452 cm^{-1} dans le coordinat libre et apparition, vers 1315 cm^{-1} d'une absorption d'intensité forte ou moyenne (probablement pour le même motif que celui signalé précédemment) attribuable à la déformation dans le plan des noyaux des liaisons CH.

Ces phénomènes, déjà mentionnés par d'autres auteurs (130) indiquent la chélation de ces molécules à l'ion métallique central.

L'absence d'absorption entre 2200 et 2500 cm^{-1} et l'abaissement de la fréquence $\nu_{(NO)}$, accompagnés par une modification très légère de $\delta_{(NO)}$, démontrent la fixation de l'oxyde de picoline au cation Ti(IV) par l'intermédiaire de son atome d'oxygène (tableau II) (69 à 72).

d) groupement sulfate

De manière générale, la coordination d'un ion ou d'une molécule modifie sa géométrie et perturbe ses vibrations infrarouges et Raman. Ainsi, l'abaissement de symétrie engendré par le passage d'un sulfate ionique (T_d) à un sulfate monodenté (C_{3v}) ou bidenté (C_{2v}) se traduit par l'apparition de nouveaux pics et le déplacement de certains autres (131).

L'allure du spectre dans le domaine 1000-1300 cm^{-1} (figure 2), où apparaissent les pics assignables aux vibrations de valence $\nu_{(SO)}$, exclut la possibilité d'une forme ionique du sulfate (132), corroborant ainsi le résultat de l'étude conductimétrique. L'existence d'une absorption entre 1220 et 1270 cm^{-1} milite en faveur d'une symétrie C_{2v} correspondant à un comportement en bidentate ou en pont (tableau II). En effet, pour le groupe C_{3v}, et contrairement à C_{2v}, la fréquence $\nu_3 = \nu_{as(SO)}$ est généralement inférieure à 1200 cm^{-1} (133).

TABLEAU III

ETUDE DE QUELQUES FREQUENCES (en cm^{-1}) D'ABSORPTION INFRAROUGES DE L'O-PHENANTHROLINE

attribution	ophen, H_2O	X = F (a)	X = $\frac{1}{2}SO_4$ (a)
noyau	1618 M	1627 M	1630 M
noyau	1503 TF	1520 F	1523 F
noyau	1425 TF	1426 TF	1430 TF
$\gamma_{(C-H)}$ (b)	853 TF	866 M 845 TF	870 M 850 ep.
$\gamma_{(C-H)}$ (c)	736 TF	731 f 721 TF	737 M 724 TF

(a) complexes de type $\{Ti(O-O)X_2(H_2O)(phen)\}$
(b) noyau central
(c) noyaux portant les atomes d'azote.

TABLEAU IV

ETUDE DE QUELQUES FREQUENCES (en cm^{-1}) D'ABSORPTION INFRAROUGES DE LA 2,2(DIPYRIDYLE)

attribution	bpy	X = F (a)	X = $\frac{1}{2}SO_4$ (a)
noyau	1578 F	1605 M 1599 M	1607 M 1599 M
noyau	1458 TF	1470 M	1472 M
noyau	1452 TF	1439 TF	1440 TF
$\delta_{(CH)}$	absente	1317 M	1315 F
$\gamma_{(CH)}$	755 TF	760 M 732 M	771 F 729 M

(a) composés de type $\{Ti(O\text{-}O)X_2(H_2O)(bpy)\}$.

Par suite de la présence, entre 650 et 450 cm^{-1}, des bandes dues au coordinat organique et à $\nu_{(TiO)}$, le relevé des vibrations de déformation $\delta_{(OSO)}$, notées ν_2 et ν_4, n'a pas été réalisé.

3. Magnétisme, spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible

Pour tous les dérivés, les moments magnétiques et les spectres dans l'ultraviolet et le visible confirment la configuration d^o de l'ion métallique .

DISCUSSION

1. Stéréochimie des dérivés peroxotitane(IV)

Pour les complexes fluorés, l'entourage de l'ion métallique semble assuré par les coordinats suivants : deux "fluor", un groupe "peroxo" et une molécule organique bidentés et une molécule d'eau. La coordinence serait alors égale à sept, comme dans les anions $\{Ti_2O(O\text{-}O)_2(dipic)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ (127) et $\{Ti(O\text{-}O)F_5\}^{3-}$ (43). Le passage de cet anion aux complexes étudiés correspond, de manière tout à fait schématique, à la substitution de trois "fluor" par le chélate neutre et une molécule d'eau.

Pour les dérivés sulfatés, les résultats de la spectroscopie infrarouge, moins aisés à interpréter, rendent difficile la prévision de la stéréochimie. Cependant, par comparaison aux conclusions énoncées pour les complexes fluorés, les hypothèses les plus vraisemblables paraissent être celles d'un ion titane(IV) lié à un peroxyde et à un sulfate bidentés et

- à trois molécules organiques pour $\{Ti(O\text{-}O)(SO_4)(picO)_3\},3H_2O$;
- au coordinat neutre AA et à une molécule d'eau pour $\{Ti(O\text{-}O)(SO_4)(H_2O)(AA)\}$.

Vu les positions des absorptions spécifiques de la molécule d'eau, il est très probable que la liaison Ti-H_2O soit plus forte dans les complexes fluorés que dans ce dernier cas.

2. Etude par R.M.N. (^{19}F) des solutions peroxydées de TiF_4

L'addition de chélate à "azote" coordinateurs à du tétrafluorure de titane TiF_4, préalablement dissous dans de l'eau oxygénée, conduit à la précipitation de complexes moléculaires qui présentent l'originalité de voir la coexistence des coordinats "fluor" et "peroxo". Ceci constitue une différence essentielle par rapport aux résultats de MUHLEBACH et coll. (126). Par des études potentiométriques et spectroscopiques, ces auteurs ont montré que, dans les solutions de $TiCl_4$ dans H_2O_2, les espèces peroxydées $\{Ti(O-O)(OH)aq\}^+$ pour pH < 1 et $\{Ti_2O(O-O)_2aq\}^{2}$ pour pH > 1 ne contiennent pas de ligand "chloro" et l'ajout de molécules organiques provoque alors la précipitation de dérivés non chlorés comme $M_2\{Ti_2O(O-O)_2(dipic)_2(H_2O)\}_2,xH_2O$, $\{Ti(O-O)(dipic)(H_2O)_2\},2H_2O$ et $K_2\{Ti(O-O)(edta)\},H_2O$ (dipic = $C_7O_4H_3N$, edta = $C_{10}O_8H_{12}N_2$). Rappelons cependant que les peroxochlorotitanates(IV) de type $M_2\{Ti(O-O)Cl_4(H_2O)\}$ (M = Rb,Cs) ont été caractérisés (125) mais que leur formation nécessite la saturation en chlorure d'hydrogène.

Dans le but de connaître la nature des ions ou molécules présentes dans les solutions de TiF_4 dans H_2O_2, nous nous sommes proposés de réaliser une étude par R.M.N. (^{19}F). On sait que cette méthode avait permis à BUSLAEV et coll. (92) de déterminer la formule et la géométrie des espèces existant dans les solutions aqueuses de TiF_4.

Lors de la préparation des échantillons, nous avons observé l'apparition immédiate d'une coloration orangée intense, caractéristique de la formation de complexes peroxydés du titane(IV). Par contre, en milieu acide fluorhydrique concentré, l'addition de H_2O_2 ne provoque pas de changement de couleur, l'ion $\{TiF_6\}^{2-}$ étant alors stable. Les nombreuses expériences effectuées, au cours desquelles nous avons fait varier les concentrations relatives dans le domaine permettant l'obtention de signaux d'intensité convenable, conduisent à des résultats reproductibles, rassemblés dans le tableau V et schématisés sur la figure 3.

TABLEAU V

ETUDE RMN (^{19}F) DES SOLUTIONS DE TiF_4 ET $TiOF_2,H_2O$ dans H_2O_2 (à -20°C).

Nature de l'échantillon	TiF_4 (1,15g) H_2O_2 30% (3,35g)	TiF_4 (1,15g) H_2O_2 30% (1,85g) EtOH (1,50g)	$TiOF_2,H_2O$ H_2O_2 30%	TiF_4 (1g) H_2O (1,5g) (d)	
Nature du signal	Position du signal (a)				attribution
Quintuplet	- 169 (2) (b)	- 174 (7)		- 169 (59)	$\{TiF_5(OH_2)\}^-$
Singulet	- 145 (2)	- 145 (2)			
Doublet		- 96 (9)			$\{TiF_5(EtOH)\}^-$
Doublet	- 96 (8)	- 95 (23)		- 95 (216)	$\{TiF_5(OH_2)\}^-$
Singulet	- 74 (100)	- 74 (100)	- 74 (100)	- 75 (100)	$\{TiF_6\}^{2-}$
Singulet	- 70 (2,5)		- 70 (155)		
Pic large ou massif	- 28 (64) (c)	- 26 (fort) (c)	- 27 (2950)		
Pic large ou massif	- 12 (10) (c)	- 7 (9) (c)	- 11 (275)		
Singulet	131 (26)	128 (3)	132 (1950)		
Singulet	152 (4)	150 (1)	154 (255)		

(a) la position des pics est donnée par rapport à $CFCl_3$ (référence externe)

(b) le nombre entre parenthèses indique l'intensité relative

(c) intégration difficile (voir texte).

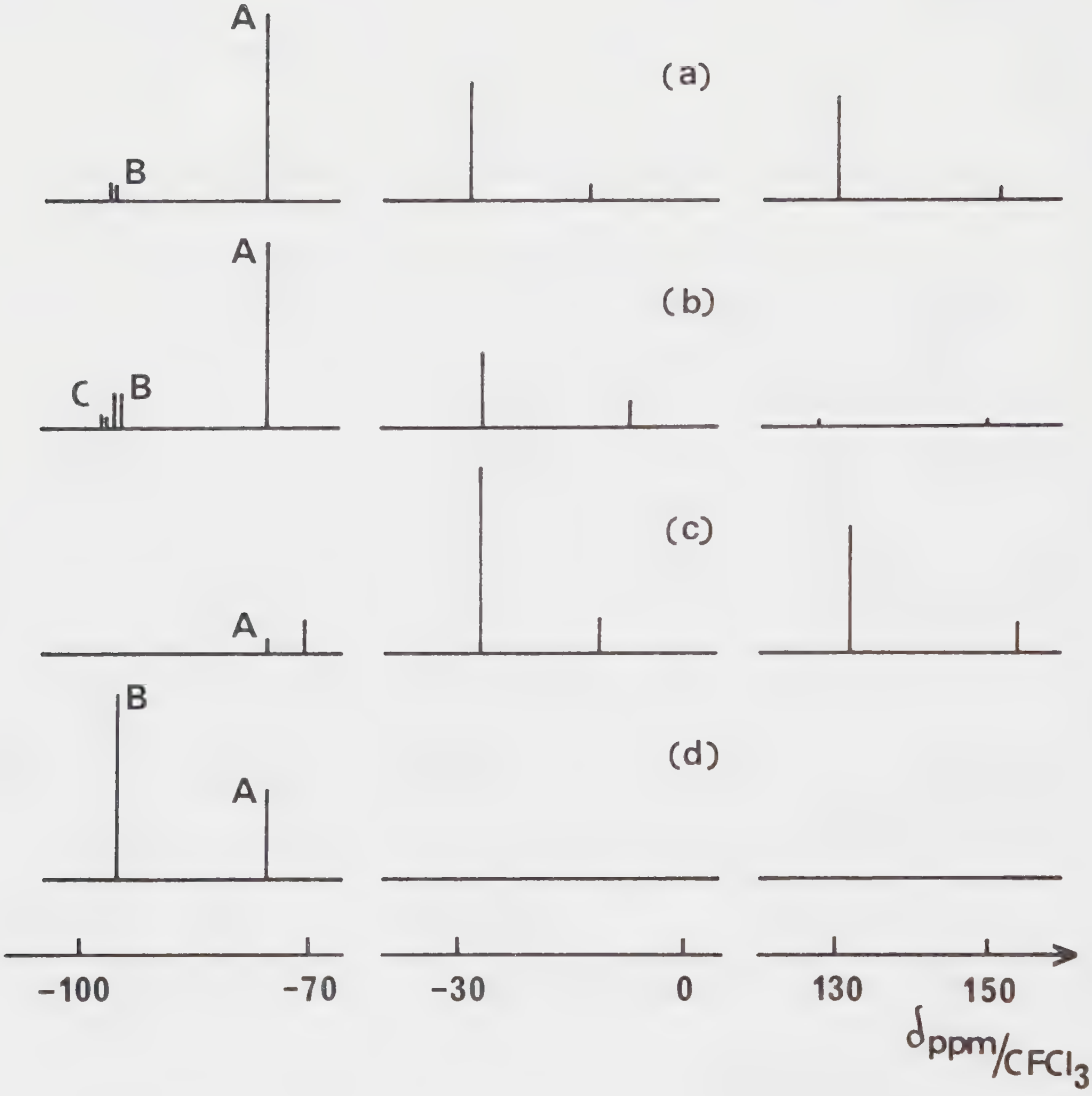


Figure 3 - Etude des spectres RMN (^{19}F)

a : TiF_4 dans H_2O_2 b : TiF_4 dans H_2O_2 + EtOH

c : $TiOF_2, H_2O$ dans H_2O_2 d : TiF_4 dans H_2O

A : $\{TiF_6\}^{2-}$ B : $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ C : $\{TiF_5(EtOH)\}^-$

L'analyse des spectres montre que les ions et molécules déjà caractérisés par BUSLAEV et coll. (92) lors de l'étude du système TiF_4-H_2O, à savoir $\{TiF_6\}^{2-}$, $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ et $\{Ti_2F_4(OH)_4(H_2O)_2\}$, se retrouvent dans le système TiF_4-H_2O_2. Il est intéressant de constater que, même en présence d'un gros excès d'eau oxygénée, une fraction du titane (IV) n'est pas peroxydée. L'existence, par rapport au solvant eau, de pics supplémentaires, indique la formation de nouvelles espèces fluorées. Par suite d'un manque de structure fine, et devant l'impossibilité d'effectuer une intégration convenable (pics en dispersion se superposant à d'autres signaux), nous n'avons pu déterminer leur stoechiométrie. Les hypothèses sont nombreuses mais l'existence d'espèces peroxofluorées est à envisager et les configurations qui dérivent de l'anion $\{Ti(O\text{-}O)F_5\}^{3-}$ par des substitutions de un ou plusieurs "fluor" par des molécules d'eau sont à classer parmi les plus vraisemblables (figure 4).

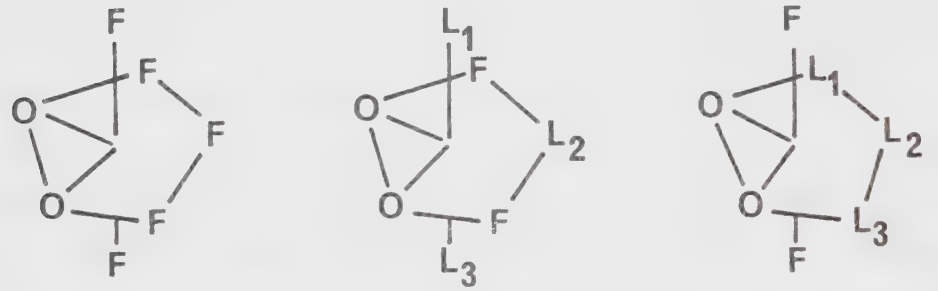


Figure 4 - a : configuration de l'ion $\{Ti(O\text{-}O)F_5\}^{3-}$

b et c : configurations possibles pour les espèces présentes dans les solutions peroxydées de TiF_4, avec $L_1, L_2, L_3 = H_2O$. Celles-ci peuvent être envisagées pour les dérivés $\{Ti(O\text{-}O)F_2(H_2O)(AA)\}$, avec $L_1L_2 = AA$ et $L_3 = H_2O$.

La géométrie de l'ion $\{Ti(O\text{-}O)F_2(dipic)\}^{2-}$, déterminée par diffraction X (131) est de type c.

Dans un but comparatif, nous avons étudié le système $TiOF_2$, H_2O-H_2O_2 et constaté par rapport à TiF_4, des modifications très nettes des intensités relatives, probablement attribuables au déficit en fluor.

L'addition d'alcool ne provoque pas de perturbation essentielle mais entraîne l'apparition d'un doublet de faible intensité dont la position est celle rapportée par RAGSDALE et coll. (120) pour l'ion $\{TiF_5(EtOH)\}^-$.

CONCLUSION

L'addition des bases organiques azotées (phen,bpy) à des solutions peroxydées de Ti(IV) nous a conduit à des dérivés moléculaires originaux, de formule $\{Ti(O-O)(SO_4)(H_2O)(AA)\}$, $\{Ti(O-O)(SO_4)(picO)_3\}, 3H_2O$ et $\{Ti(O-O)F_2(H_2O)(AA)\}$.

La présence du groupe "peroxo" confère généralement à l'atome nucléaire un nombre de coordination supérieur à celui rencontré habituellement. Ce phénomène semble se retrouver dans ces nouveaux complexes, les études physiques réalisées rendant probable la coordinence sept (en bipyramide pentagonale) pour Ti(IV).

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Préparations et analyses

Peroxosulfato-aquo(o-phénanthroline)titane (IV) : {Ti(O-O)(SO_4)(H_2O)($C_{12}H_8N_2$)}

Le mélange $Ti(SO_4)_2$-$TiOSO_4$ (produit Schuchardt-4g, 0,01 mole Ti) est dissous dans H_2O_2 (30%, 5 ml). Après filtration, on ajoute lentement et en agitant, une solution éthanolique d'o-phénanthroline (1,98g, 0,01 mole). La précipitation commence immédiatement. Après quelques heures le précipité est filtré. Il est généralement mal cristallisé et est éliminé. On ajoute ensuite de l'alcool (200 ml environ). Le filtrat laisse alors déposer lentement un deuxième précipité de couleur marron orangée que l'on filtre et lave avec de l'alcool puis de l'éther avant de le porter quelques heures sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	Ti	12,8	O_{perox}	4,3	S	8,6	C	38,5	H	2,7	N	7,5
Tr.% :		12,2		4,2		8,4		38,9		2,8		7,7

Peroxosulfato-aquo(2-2'dipyridyle)titane (IV) : {Ti(O-O)(SO_4)(H_2O)($C_{10}H_8N_2$)}

Le procédé est analogue à celui suivi lors de la préparation précédente.

Analyses :

Calc.% :	Ti	13,7	O_{perox}	4,6	S	9,2	H	2,9	N	8,0
Tr.% :		13,5		4,4		9,5		2,9		7,6

Peroxosulfato-tris(N-oxyde de picoline)titane (IV) à trois molécules d'eau :

$\{Ti(O\text{-}O)(SO_4)(C_6H_7NO)_3\}, 3H_2O$

A une solution aqueuse 15% de $Ti(SO_4)_2$ (16g, 0,01 mole), on ajoute de l'eau oxygénée (30%, 10 ml) puis de l'oxyde de picoline (3,3g, 0,03 mole) préalablement dissous dans l'eau. Après agitation, on additionne goutte à goutte de l'ammoniaque concentré jusqu'à pH ∿ 2. De gros cristaux orange-intense précipitent très lentement. Ils sont filtrés et écrasés puis portés sous vide quelques heures (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc. :	Ti	8,6	O_{perox}	2,9	S	5,8	C	38,8	H	4,9	N	7,6
Tr.% :		8,6		2,9		5,5		38,4		5,2		8,4

Peroxodifluoro-aquo(o-phénanthroline)titane (IV) : $\{Ti(O\text{-}O)F_2(H_2O)(C_{12}H_8N_2)\}$

$TiOF_2,H_2O$ (1,2g, 0,01 mole) préparé selon la méthode de BUSLAEV et coll. (134) est dissous dans H_2O_2(30%, 10 ml). On ajoute alors très lentement et en agitant, une solution alcoolique d'o-phénanthroline (1,98g, 0,01 mole). La précipitation commence immédiatement. Le précipité orangé est filtré, lavé à l'éthanol et l'éther puis porté quelques heures sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	O_{perox}	5,0	F	12,0	C	45,5	H	3,2	N	8,9		
Tr.% :		4,9		12,1		44,2		3,6		8,4		

Peroxodifluoro-aquo(2,2'dipyridyle)titane (IV) : {Ti(O-O)F_2(H_2O)($C_{10}H_8N_2$)}.

TiF_4 (1,24g, 0,01 mole) est dissous dans H_2O_2 (30%, 35 ml). On ajoute une solution éthanolique de dipyridyle (1,56g, 0,01 mole) très lentement et avec une agitation vigoureuse. Le complexe de couleur orangée intense précipite lentement à froid. Il est filtré, séché à l'éther et porté pendant quelques heures sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	Ti	16,4	O_{perox}	5,4	F	13,0	C	41,1	H	3,4	N	9,6
Tr.% :		16,2		5,4		12,5		40,4		3,6		9,2

2. Propriétés physiques

Les complexes possèdent une coloration jaune-orangé. Ceux possédant un coordinat bidentate sont pratiquement insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques usuels. Le dérivé avec picO est facilement soluble en milieu organique (alcool, acétonitrile, nitrobenzène et nitrométhane). Dans l'eau, il se solubilise en donnant une solution trouble.

Ils ne sont pas déliquescents. Gardés à l'air et à température ambiante, ils ne s'altèrent que très lentement.

Tous existent sous forme cristalline et ont été caractérisés par leur diagramme de DEBYE-SCHERRER.

CHAPITRE IV

ISOTHIOCYANATOCOMPLEXES

du TITANE(IV).

INTRODUCTION

La chimie du titane(IV) avec le groupement thiocyanate NCS a été peu étudiée. Parmi les complexes connus, nous citerons ceux de type $M_2\{Ti(NCS)_6\}$,xCH_3CN (x = 0 ou 1) (135 et 136), $M_2\{TiO(NCS)_4\}$ (136) et $\{Ti(NCS)_2(AA)_2\}(NCS)_2$ (AA = phen, bpy) (136) qui sont synthétisés soit dans l'eau, soit dans l'acétone ou l'acétonitrile. A notre connaissance, la préparation de composés analogues n'avait jamais été tentée en milieu alcoolique. Ceci est d'autant plus surprenant lorsque l'on connaît le nombre d'alkoxydes de titane(IV) qui ont été décrits (137 et 138) et surtout l'importance considérable qu'ils ont pris dans le domaine de la catalyse, notamment pour la polymérisation des oléfines (139 à 143). Dans ce chapitre, seront décrits les isothiocyanatocomplexes suivants : $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_6\}$,$M_2\{Ti(NCS)_5(OR)\}$, $(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$, $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(AA)\}$, $\{Ti(NCS)_3(OR)L_2\}$ et $\{Ti_2O(NCS)_2(BB)_4\}$ avec R = Me, Et, i-Pr, n-But; AA = bpy; L = ϕ_3PO, ϕ_3AsO; BB = acac, dbm et M = Et_4N, Me_4N.

Ces dérivés posent un problème intéressant au point de vue stéréochimique car les possibilités de coordination à l'ion métallique sont nombreuses et variées. En particulier, les groupements NCS et OR, et l'atome du groupement TiO peuvent jouer, ou non, le rôle de pont. Afin de connaître l'entourage du titane(IV), les mesures de conductivité, les spectres infrarouges et R.M.N. (^1H) seront commentés.

RESULTATS

1. Mesures conductimétriques

Les conductivités des complexes ont été mesurées dans l'acétonitrile (tableau I). Elles sont en accord avec la présence d'électrolytes 2:1 pour les composés avec cation. Dans tous les autres cas, l'hypothèse de l'existence de produits moléculaires, plus ou moins partiellement dissociés, peut être retenue.

2. Spectroscopie infrarouge

a) Composés $M_2\{Ti(NCS)_5(OR)\}$, $M_2\{TiO(NCS)_4\}$ et $M_2\{Ti(NCS)_6\}$

Après avoir, dans un premier temps, caractérisé les bandes du cation Et_4N^+ par comparaison avec le diagramme du dérivé $(Et_4N)_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$ (voir chapitre V), nous avons identifié pour les complexes $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$(A) et $(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$ (B), deux différences essentielles (figure 1 et tableau II), à savoir :

- d'une part, l'existence pour le composé A de pics aux environs de 1100-1050, 930 cm^{-1}.

- d'autre part, la présence, pour le dérivé B, d'une absorption très forte et large vers 630 cm^{-1}. Celle-ci a été attribuée à la vibration de valence titane-oxygène. La valeur de cette fréquence exclut la possibilité d'une forme monomère pour laquelle $\nu_{(TiO)}$ est de l'ordre de 980 cm^{-1} (27). Elle laisse présager l'existence de très fortes interactions de type Ti-O-Ti-O ou Ti$\diagup\!\!\diagdown^{O}_{O}\!\!\diagup\!\!\diagdown$Ti, spécifiques de polymères (27).

Les bandes supplémentaires du composé A, qui se retrouvent dans tous les dérivés de type $M_2\{Ti(NCS)_5OR\}$, proviennent d'un coordinat OEt. Leurs positions sont comparables à celles signalées par BARRACLOUGH et coll. pour $\{Ti(OEt)_4\}$ (144) : 1269f, 1136F, 1101F, 1064F, 1042 ep, 916F, 885f, 787f = $\nu_{(CO)}$; 625-500F = $\nu_{(TiO)}$ et par VULETIC et DJORDJEVIC (145) pour $\{Nb(NCS)_2(OEt)_3(bpy)\}$: 1080TF, 1060TF, 915F = $\nu_{(CO)}$; 560F = $\nu_{(NbO)}$. L'absence de la bande large, due à $\nu_{(OH)}$ et pointée vers 3350 cm^{-1}

TABLEAU I

CONDUCTIVITES MOLAIRES Λ(en $\Omega^{-1}cm^2mole^{-1}$) (a)

Composés	Concentration (en 10^{-3}M)	Λ (en $\Omega^{-1}cm^2mole^{-1}$)
$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_6\}$	1,02	359
$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OMe)\}$	0,80	359
$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$	0,88	313
$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OBut)\}$	1,03	318
$(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$	0,93	334
$(Me_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OMe)\}$	0,85	329
$\{Ti(NCS)_2(OMe)_2(bpy)\}$	1,10	21
$\{Ti(NCS)_2(OEt)_2(bpy)\}$	1,02	19
$\{Ti(NCS)_2(OPr)_2(bpy)\}$	1,01	12
$\{Ti(NCS)_2(OBut)_2(bpy)\}$	0,98	12
$\{Ti(NCS)_3(OMe)(\phi_3PO)_2\}$	1,00	40
$\{Ti(NCS)_3(OMe)(\phi_3AsO)_2\}$	1,01	91
$\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3PO)_2\}$	1,01	23
$\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3AsO)_2\}$	1,10	47
$\{Ti_2O(NCS)_2(acac)_4\}$	0,30	42
$\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet	0,45	76
Composés molaires	$\sim$ 1	5 à 30
Electrolytes 1:1	$\sim$ 1	120 à 180
Electrolytes 2:1	$\sim$ 1	250 à 350

(a) solvant = acétonitrile

Figure 1 - Spectres infrarouges des complexes $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$ (A) et $(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$ (B).

★: bande du cation ● = bande du nujol.

TABLEAU II

ETUDE DES PRINCIPALES ABSORPTIONS INFRAROUGES DES COMPLEXES

$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$ (A)

$(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$ (B)

et $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_6\}$ (C)

A	B	C	Attribution proposée
2100 F 2045 TF 2005 TF	2070 F 2047 TF	2080 ep 2000 TF	$\nu_{(CN)}$
1170 F	1171 F	1168 M	cation
1093 F 1066 F			$\nu_{(CO)}$
1000 F	1050 M 1000 F	998 F	cation
936 F			$\nu_{(CO)}$
878 M 856 F	859 F 850 MF 826 M	881 F	$\nu_{(CS)}$ (a)
789 F	782 F	783 F	cation
	630 TF		$\nu_{(TiOTi)}$
619 F			$\nu_{(TiO)}$
500 ep 493 F	490 F 481 F	498 TF	$\delta_{(NCS)}$
358 ep 345 F	385 TF	347 TF	$\nu_{(TiNCS)}$
Autres bandes : 410 F 290 F 270 F	Autres bandes : 290 ep 250 F	Autres bandes : 560 MF	

(a) et éventuellement $\nu_{(CO)}$.

(b) voir réf. (144,145 et 149 à 152).

par FLINT et GOODGAME (146) pour les complexes de type $\{M(NCS)_2(ROH)_2\}$ (M = Co, Ni), confirme l'existence du groupe $(OR)^-$ et non ROH.

Si l'on se base sur l'interprétation de BARRACLOUGH et coll. (144), les valeurs observées pour les fréquences $\nu_{(CO)}$ sont caractéristiques de groupements OR terminaux (ν_{CO} vers 1060 cm^{-1}). Pour les coordinats "alkoxo" pontés, cette fréquence est abaissée vers 1030 cm^{-1} environ.

Quant au complexe $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_6\}$, noté C, il possède un diagramme infrarouge particulièrement simple et facilement indexable (voir tableau II).

b) *Composés $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(bpy)\}$*

Pour les quatre complexes de type $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(bpy)\}$, nous avons noté, dans la région 1050-1150 cm^{-1}, plusieurs absorptions qui indiquent la présence de ligand OR (figure 2 et tableau III). Elles sont relativement mal définies car elles se superposent à des pics de la dipyridyle et, de ce fait, n'ont pas été pointées.

TABLEAU III

ETUDE DES PRINCIPALES ABSORPTIONS INFRAROUGES

DES DERIVES $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(bpy)\}$

OMe	OEt	OPr	OBut	Attribution proposée
2060 TF 2100 ep.	2056 TF	2062 TF	2056 TF 2066 ep.	$\nu_{(CN)}$
885 M 853 f	887 M 850 f	889 M 855 F	891 f 852 f	$\nu_{(CS)}$
600 F 582 F	591 F 620 ep	612 F 595 ep	683 TF	$\nu_{(CO)}$
480 M	481 M	485 F	483 M	$\delta_{(NCS)}$
360 TF	360 TF	345 TF	365 TF	$\nu_{(TiNCS)}$

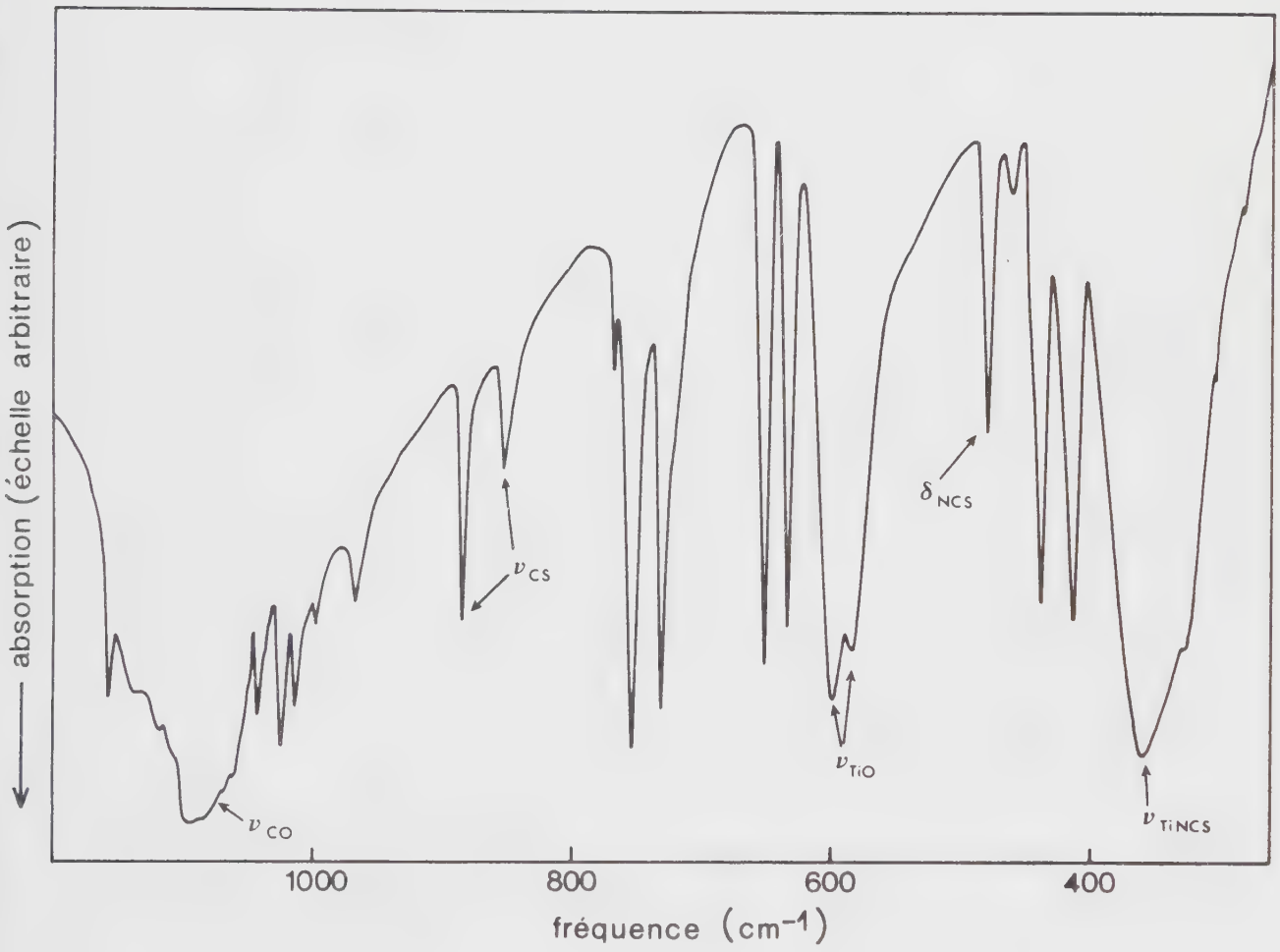


Figure 2 - Spectre infrarouge du composé $\{Ti(NCS)_2(OMe)_2(bpy)\}$.

c) *Composés $\{Ti(NCS)_3(OR)L_2\}$*

En vue d'identifier les bandes dues au coordinat L, les spectres de ces dérivés ont été comparés à ceux des complexes de type $\{NbOF_3L_2\}$ (figure 3). L'examen de la région 1000-1200 cm^{-1} révèle la présence d'absorptions non attribuables à L qui caractérisent en fait la présence du coordinat OR. Ce phénomène se retrouve dans les quatre produits mais il est moins net dans le cas de l'oxyde de triphénylphosphine par suite d'une superposition avec les absorptions attribuables à $\nu_{(PO)}$. L'attribution des principaux pics des dérivés avec OEt est donnée dans le tableau IV.

d) *Composés $\{Ti_2O(NCS)_2(acac)_4\}$ et $\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet*

Dans les deux cas, une bande relativement large et intense est pointée vers 760 cm^{-1} (figure 4). Elle a été assignée à la vibration de valence titane-oxygène. Sa position semble indiquer la présence d'un atome d'oxygène jouant le rôle de pont entre deux titane(IV). Ce résultat était prévisible d'après les résultats de l'analyse centésimale, puisque nous trouvions un rapport Ti/O égal à deux.

Pour le complexe avec le dbm, le pic à 1712 cm^{-1} (figure 5) traduit l'existence d'acétone de cristallisation (valeur de la fréquence de vibration $\nu_{(CO)}$ de l'acétone libre = 1710 cm^{-1} (147)). L'indexation des principales absorptions est résumée dans le tableau V.

3. Etude par R.M.N. (^1H)

Cette étude a permis l'obtention de résultats intéressants dans le cas des composés $\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3PO)_2\}$ et $\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet Les autres complexes sont trop peu solubles pour donner des signaux d'intensité suffisante pour permettre l'interprétation des spectres.

Dans le cas du dérivé avec l'oxyde de triphénylphosphine (figure 6), entre le massif caractéristique des protons aromatiques, pointé à 7,5 ppm, apparaissent un triplet à 1,10 ppm et un quadruplet vers 4,22 ppm (constante de couplage égale à 7,0 ± 0,2 Hz).

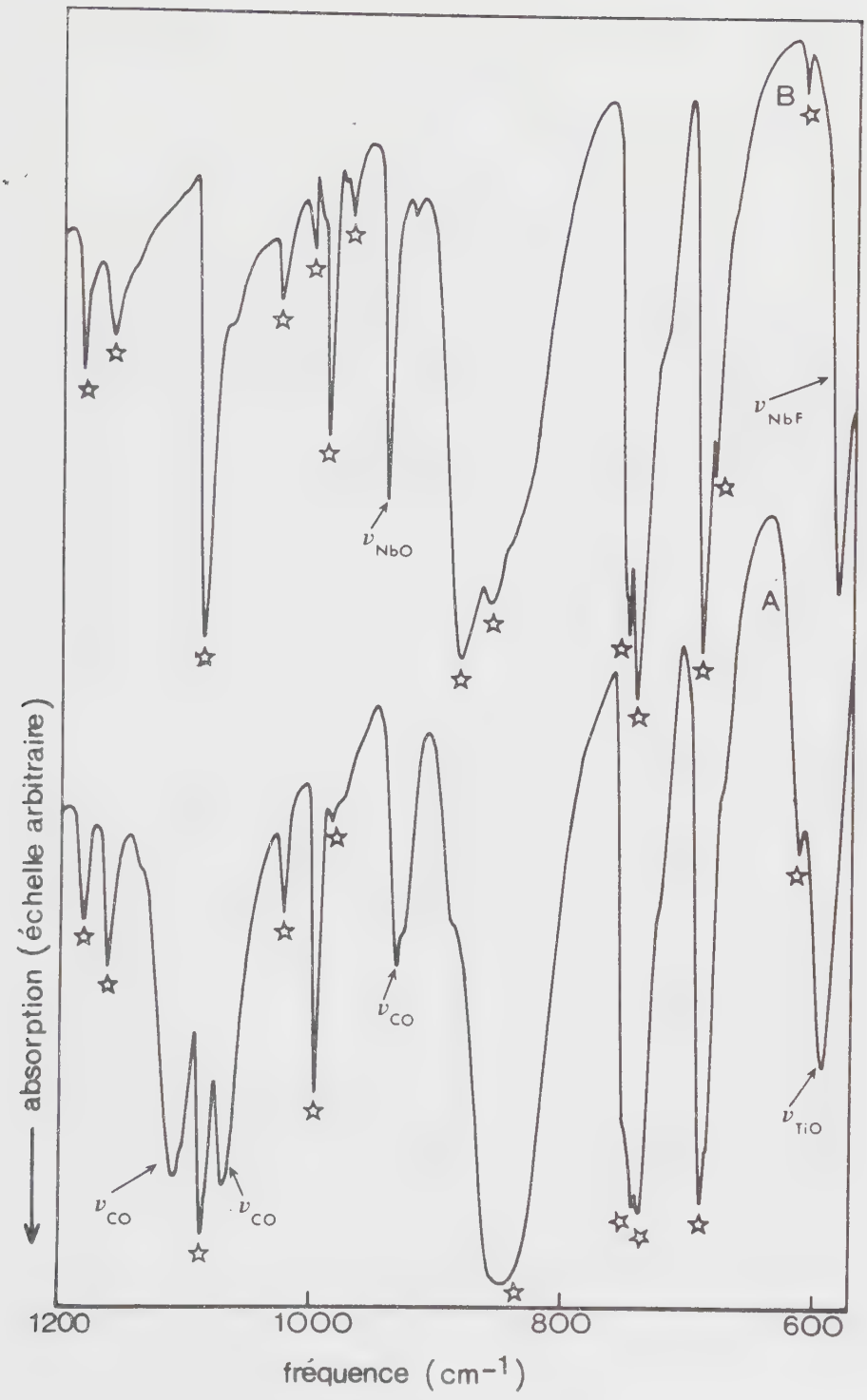


Figure 3 - Spectres infrarouges des complexes $\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3AsO)_2\}$ (A) et $\{NbOF_3(\phi_3AsO)_2\}$ (B)

☆: bande de ϕ_3AsO.

TABLEAU IV

ETUDE DES PRINCIPALES ABSORPTIONS INFRAROUGES

DES COMPLEXES $\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3PO)_2\}$ et $\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3AsO)_2\}$

$\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3PO)_2\}$	Attribution proposée	$\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3AsO)_2\}$	Attribution proposée
2070 F 2034 TF 2017 TF	$\nu_{(CN)}$	2067 F 2045 TF 2030 TF	$\nu_{(CN)}$
1152 M 1122 F 1078 F 1060 F 936 MF	$\nu_{(CO)}$ et $\nu_{(PO)}$	1109 F 1069 F 932 MF	$\nu_{(CO)}$
866 MF	$\nu_{(CS)}$	845 F large	$\nu_{(CS)}$ et $\nu_{(AsO)}$
608 F	$\nu_{(TiO)}$	593 TF	$\nu_{(TiO)}$
495 f 488 M 473 f	$\delta_{(NCS)}$	492 M 480 F	$\delta_{(NCS)}$
340 TF	$\nu_{(TiNCS)}$		
Autre bande : 422 MF		Autres bandes : 367 F 350 M 333 MF 280 F	

TABLEAU V

ETUDE DE QUELQUES ABSORPTIONS INFRAROUGES

DES DERIVES AVEC acac et dbm.

$\{Ti_2O(NCS)_2(acac)_4\}$	Attribution proposée	$\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet	Attribution proposée
2045 TF 1996 ep	$\nu_{(CN)}$	2052 TF	$\nu_{(CN)}$
1275 F	$\nu_{(CC)} + \nu_{(CCH_3)}$	1712 F	$\nu_{(CO)}$ (b)
1190 f	$\delta_{(CH)}$	860 f 848 f	$\nu_{(CS)}$
1026 F 1018 ep	$r_{(CH_3)}$	770 F	$\nu_{(TiOTi)}$
945 ep 932 F	$\nu_{(CCH_3)} + \nu_{(CO)}$	570 F 555 F	$\nu_{(TiO)}$ + cycle
870 f	$\nu_{(CS)}$	484 M 460 M	$\delta_{(NCS)}$
788 M	$\gamma_{(CH)}$	337 MF	$\nu_{(TiNCS)}$
764 TF	$\nu_{(TiOTi)}$		
657 TF	cycle + $\nu_{(TiO)}$		
651 ep	$\delta_{(CCH_3)} + \nu_{(TiO)}$		
564 ep 560 f 540 M	$\gamma_{(CCH_3)}$		
488 M 476 F	$\delta_{(NCS)}$		
445 F	$\nu_{(TiO)}$		
373 F	cycle ou $\nu_{(TiNCS)}$		
322 F	$\nu_{(TiNCS)}$ ou cycle		
Autres bandes : 408 M		Autres bandes : 438 f 371 M	
268 M 229 M		316 M 245 f	

(a) voir réf. (109) et (110)

(b) CO de l'acétone.

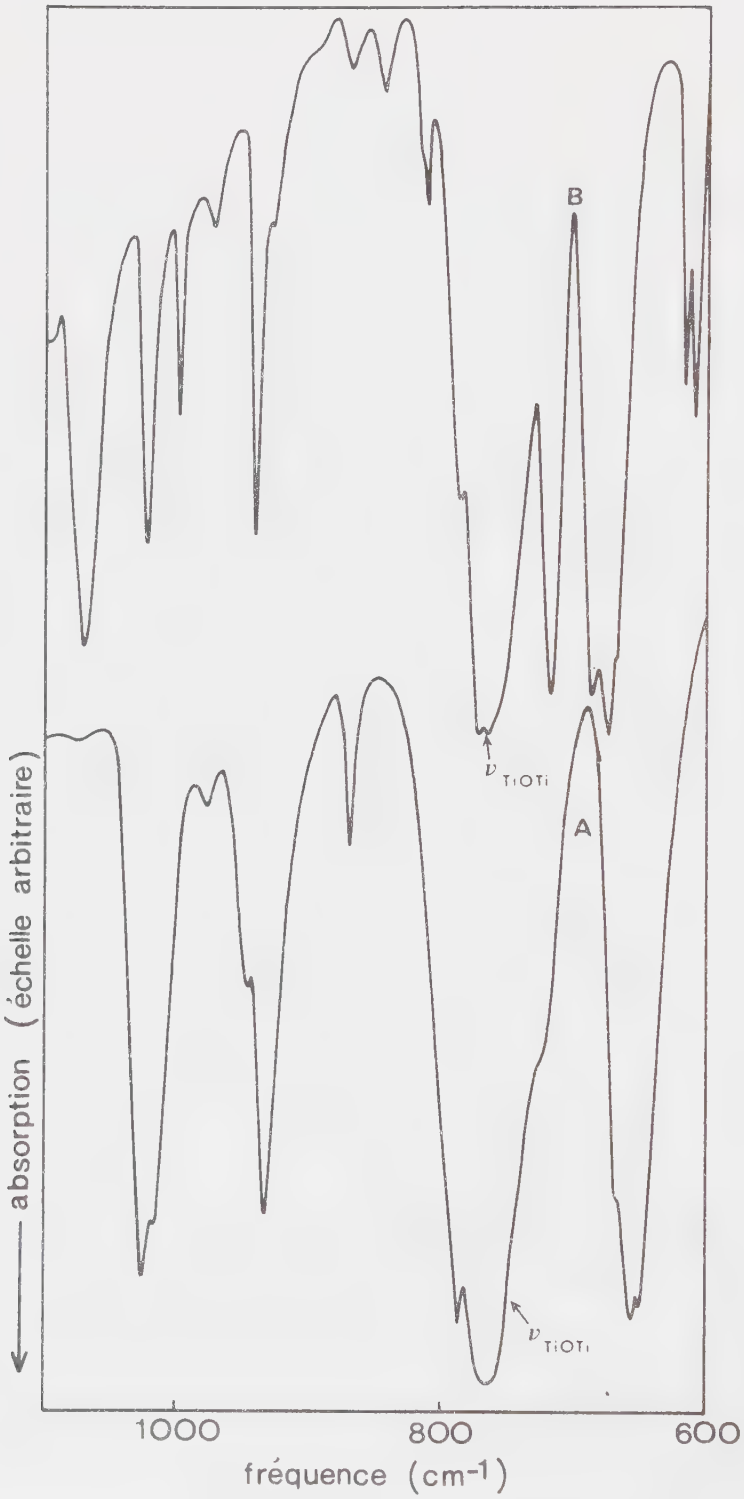


Figure 4 - Spectres infrarouges des complexes $\{Ti_2O(NCS)_2(acac)_4\}$ (A) et $\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet. (B) .

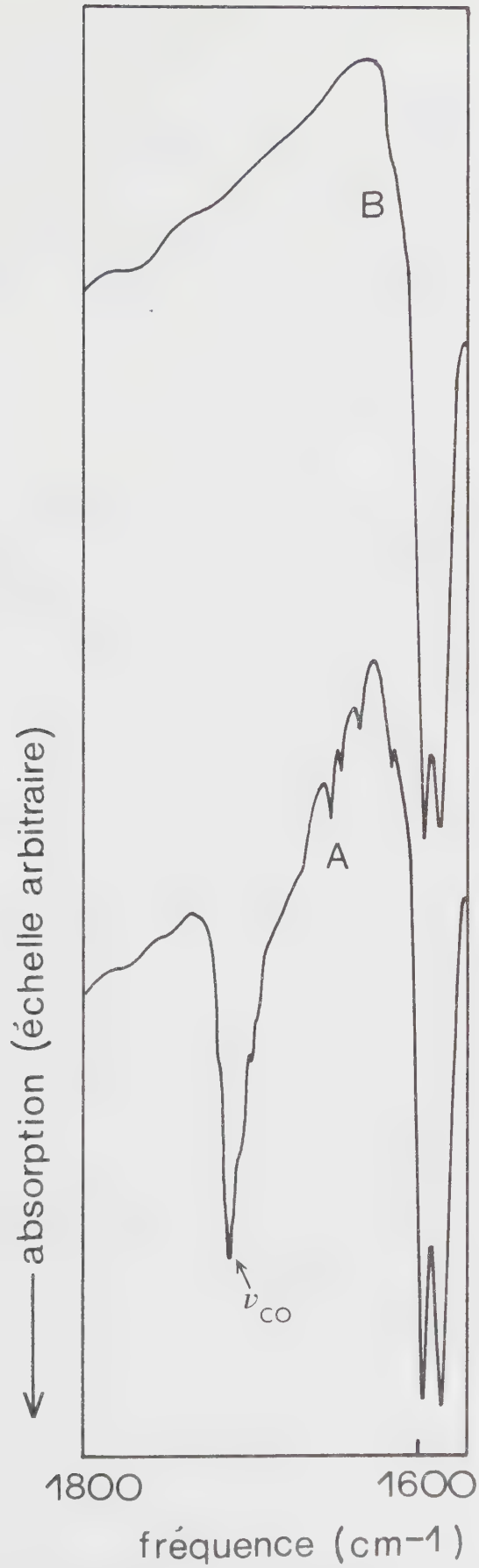


Figure 5 - Spectres infrarouges du complexe $\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet.

(A). monocristaux gardés sous vide pendant quelques heures.

(B). monocristaux broyés gardés sous vide pendant plusieurs jours.

Ces signaux sont attribuables au ligand "éthoxo". Dans le dérivé $\{Ti(acac)_2(OEt)_2\}$, BRADLEY et coll. (93) les avaient notés à 1,11 ppm et 4,35 ppm. Sous l'effet de la coordination, le pic provenant du CH_2 est déplacé vers les champs faibles, de 0,7 ppm environ, par rapport à sa position dans l'éthanol. Un léger massif, d'intensité trois à quatre fois plus faible que celui à 4,22 ppm, est pointé à 3,50 ppm. Nous avons vérifié par addition d'une faible quantité d'alcool qu'il provient du groupe CH_2 de CH_3CH_2OH non lié (figure 6). Il caractérise soit la présence de traces de solvant de cristallisation, soit un début de décomposition.

Le spectre du complexe $\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet a été enregistré dans le monochloroacétonitrile et dans le chlorure de thionyle Dans ces deux solvants, nous avons pointé un pic fin à 2,09 ppm. Il est assignable à l'acétone de cristallisation, ce qui corrobore les résultats de la spectroscopie infrarouge. L'intégration des protons indique que le rapport acet/dbm est approximativement égal à 0,3 et justifie ainsi le coefficient 1,2 adopté dans la formule.

4. Mesures magnétiques - Spectres dans l'ultraviolet et le visible

Ces dérivés sont diamagnétiques ou présentent un faible paramagnétisme (moment inférieur à 0,4 M.B. à température ambiante), en accord avec le degré d'oxydation quatre du titane (configuration électronique d^0) et leur coloration jaune, orangée ou pourpre (on sait que les complexes du titane(III) sont généralement bleus (7)).

Les spectres dans l'ultraviolet et le visible se résument à une bande très intense située entre 30000 et 32000 cm^{-1}, parfois accompagnée d'un épaulement vers 26000 cm^{-1}. Cette absorption provient d'une transition due au groupement NCS (148). Elle est, en grande partie, responsable de la couleur des complexes. Rappelons que le tétraméthoxo-titane(IV) $\{Ti(OMe)_4\}$ est un solide pratiquement blanc (7).

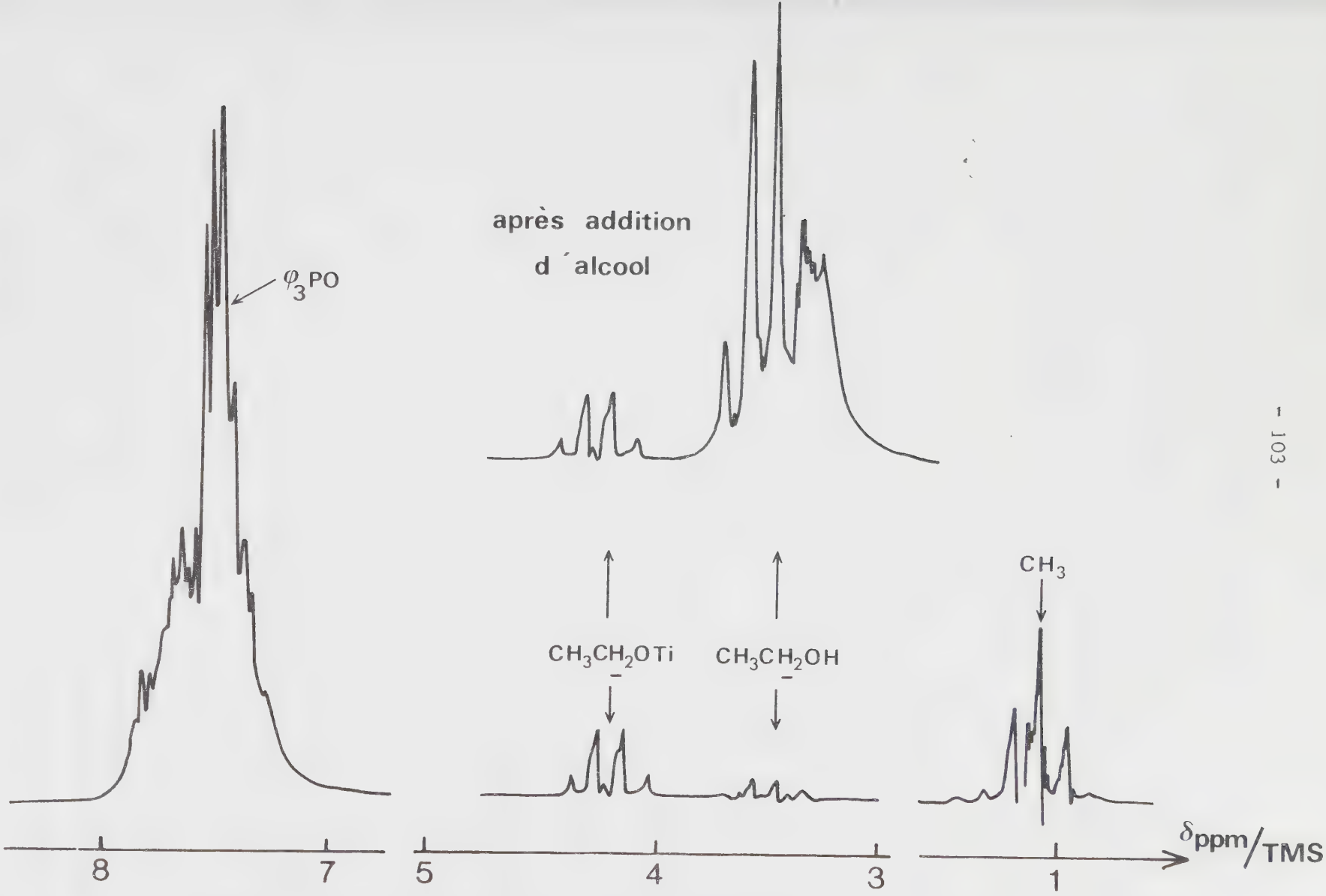


Figure 6 - Spectre R.M.N. (^{1}H) du complexe $\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3PO)_2\}$.
solvant = $(CD_3)_2CO$.

5. Caractérisation cristallographique

Plusieurs composés étudiés dans ce chapitre ont pu être synthétisés sous forme de monocristaux.

Après enregistrement des clichés de BRAGG, de WEISSENBERG et de BUERGER, les groupes spatiaux ont été déterminés. Les résultats sont énoncés ci-dessous :

.$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$

maille orthorhombique
a = 20,1 ± 0,1 Å
b = 10,28 ± 0,04 Å
c = 16,9 ± 0,1 Å
V = 3490 ± 50 Å3
d_{mes} = 1,20 ± 0,02 (flottation)
Z = 4
d_{calc} = 1,23 ± 0,02
groupe spatial = $Pna2_1$

.$(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$

maille orthorhombique
a = 25,9 ± 0,1 Å
b = 13,41 ± 0,04 Å
c = 16,84 ± 0,04 Å
V = 5860 ± 60 Å3
d_{mes} = 1,24 ± 0,02 (flottation)
Z = 8
d_{calc} = 1,26 ± 0,02

Les paramètres a,b,c, étant ainsi fixés, les extinctions systématiques correspondent au groupe Aba2 , à huit positions générales. Après permutation, le groupe Cmca, à seize positions générales, s'avère lui aussi possible. Son existence entraînerait que l'atome de titane et l'oxygène qui lui est lié soient en positions spéciales.

.$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_6\}$

maille quadratique

a = b = 21,01 ± 0,03 Å

c = 15,43 ± 0,03 Å

V = 6810 ± 30 Å3

d_{mes} = 1,26 ± 0,02

Z = 8

d_{calc} = 1,28 ± 0,01

groupe spatial = $P4_2bc$ ou $P4_2/mbc$.

L'existence du groupe $P4_2/mbc$, à seize positions générales, nécessiterait que le titane soit en position spéciale.

.$\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3PO)_2\}$

maille orthorhombique

a = 16,76 ± 0,08 Å

b = 22,68 ± 0,08 Å

c = 21,72 ± 0,05 Å

V = 8260 ± 90 Å3

d_{mes} = 1,31 ± 0,02 (flottation dans mélange CCl_4-C_6H_{12} car complexe soluble dans $CHBr_3$)

Z = 8

d_{calc} = 1,33 ± 0,02

groupe spatial = Pbca.

La comparaison des diagrammes de DEBYE-SCHERRER de ce composé et du dérivé avec l'oxyde de triphénylarsine semble exclure la possibilité d'une isotypie.

. $\{Ti_2O(NCS)_2(acac)_4\}$

maille triclinique

a = 9,38 ± 0,05 Å

b = 11,62 ± 0,05 Å

c = 7,54 ± 0,04 Å

V = 725 ± 15 Å

d_{mes} = 1,43 ± 0,02 (flottation)

d_{calc} = 1,43 ± 0,03
groupe spatial = P_1 ou $P\bar{1}$.

.$\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acétone

maille monoclinique
a = 27,3 ± 0,1 Å
b = 14,17 ± 0,04 Å
c = 17,3 ± 0,1 Å
β = 108,5 ± 0,3°
V = 6350 ± 100 Å^3
d_{mes} = 1,26 ± 0,02 (flottation)
Z = 4
d_{calc} = 1,25 ± 0,02
groupe spatial = Cc ou C2/c.

L'existence du groupe C2/c, à huit positions générales, nécessiterait que l'atome d'oxygène ponté soit en position spéciale.

La présence d'acétone de cristallisation n'a aucune influence sur la maille cristalline (voir discussion, paragraphe 3).

DISCUSSION

1. Comportement du coordinat NCS

Le groupement NCS peut intervenir en tant que ligand monodenté - il est alors lié par l'azote ou par le soufre - ou en tant que ligand ponté. Dans ce dernier cas, il intervient par ses deux atomes donneurs. Ces trois types de coordination se différencient par la position des absorptions infrarouges (voir tableau VI).

TABLEAU VI

FREQUENCES D'ABSORPTION INFRAROUGES (en cm^{-1}) DU GROUPEMENT NCS (a).

KNCS (b)	M-NCS	M-SCN	M-NCS-M	Attribution
2060	2040 - 2080	2080 - 2120	2140	$\nu_{(CN)}$
749	780 - 860	690 - 720	775 - 790	$\nu_{(CS)}$
486 ,471	440 - 490	400 - 440	430 - 470	$\delta_{(NCS)}$

(a) voir ref. (149 à 152)

(b) ref. (151).

De la comparaison de ces valeurs avec les résultats expérimentaux, (voir tableaux II, III, IV et V), il ressort que, dans tous les composés, la liaison avec le titane(IV) s'effectue par l'intermédiaire de l'azote. Ceci semble logique, cette liaison de type acide dur - base dure au sens de PEARSON devant être plus stable que celle entre le titane et le soufre, de type acide dur - base molle.

2. Etude de la coordinence du titane(IV)

Sauf dans le cas des alcools lourds où l'encombrement stérique joue sur la géométrie, la coordinence de l'ion métallique dans les dérivés

tétra-alkoxotitane(IV) $\{Ti(OR)_4\}$ est toujours de type pseudo-octaédrique (7). Elle résulte d'une tétramérisation des molécules (figure 7), certains groupements OR intervenant sous forme de pont entre deux ou trois "titane" (153 et 154). Cette remarque, alliée aux résultats des diverses mesures physiques réalisées, permet d'avancer, pour les composés étudiés dans ce chapitre, des hypothèses de structure très vraisemblables.

Ainsi, pour les complexes $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_6\}$ et $M_2\{Ti(NCS)_5(OR)\}$, une forme monomère et une coordination pseudo-octaédrique du titane(IV) paraissent probables (figure 8). La symétrie locale est alors O_h ou C_{4v}.

Dans le cas de l'ion $\{TiO(NCS)_4\}^{2-}$, une forme monomère correspondant à une pentacoordinence n'est pas possible compte-tenu de la valeur faible de la fréquence $\nu_{(TiO)}$. L'oxygène doit participer à la formation de ponts (figure 9), mais le degré de polymérisation n'a pu être défini par suite de la faible solubilité du produit.

Les molécules de type $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(AA)\}$ et $\{Ti(NCS)_3(OR)L_2\}$ existent vraisemblablement avec une coordination pseudo-octaédrique monomère, de telle sorte que, de manière schématique, elles dérivent de l'anion $\{Ti(NCS)_5(OR)\}^{2-}$ par substitution de deux groupements NCS^- par un ligand bidenté ou deux ligands monodentés neutres. Avec ces formules, de type $\{Ma_2b_2(AA)\}$ et $\{Ma_3b_2c\}$, trois isomères géométriques sont possibles (155) (figures 10 et 11).

Pour les complexes avec les β-dicétones, la géométrie représentée sur la figure 12 - deux octaèdres accolés par un sommet - est en accord avec la stoechiométrie et la présence sur les spectres infrarouges d'une bande intense vers 760 cm^{-1}, attribuable à $\nu_{(TiOTi)}$.

Une telle stéréochimie a été mise en évidence par diffraction X pour le dérivé $\{Ti_2OCl_2(acac)_4\},CHCl_3$ (156). L'angle TiOTi est alors de 167,5° et les longueurs de liaisons TiO sont de 1,79 et 1,81 Å , ce qui semble indiquer un certain caractère de multiplicité dans le pont. Ce composé a été synthétisé de manière différente de nos dérivés. WATENPAUGH et CAUGHLAN (156) l'ont obtenu lors d'essais de recristallisation de $\{TiCl_2(acac)_2\}$ (159) dans le chloroforme.

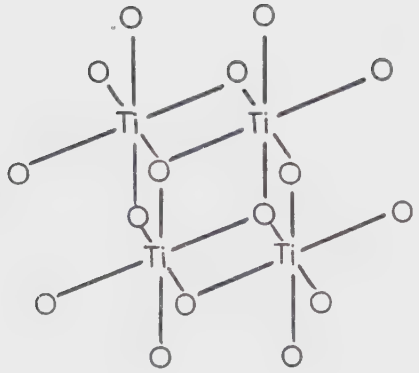


Figure 7 - Géométrie du complexe $\{Ti(OEt)_4\}$ déterminée par diffraction X. (voir réf. (153 et 154)).

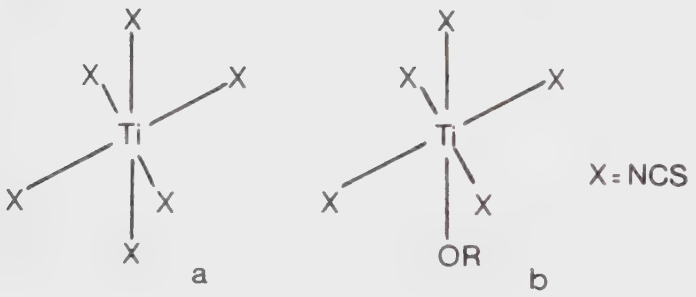


Figure 8 - Configuration proposée pour les anions $\{Ti(NCS)_6\}^{2-}$ (a) et $\{Ti(NCS)_5(OR)\}^{2-}$ (b).

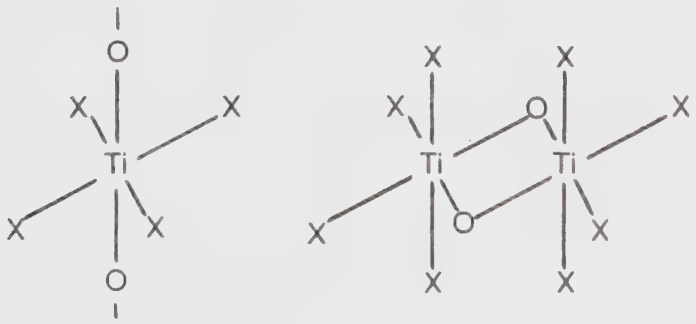


Figure 9 - Configurations possibles pour l'anion $\{TiO(NCS)_4\}^{2-}$

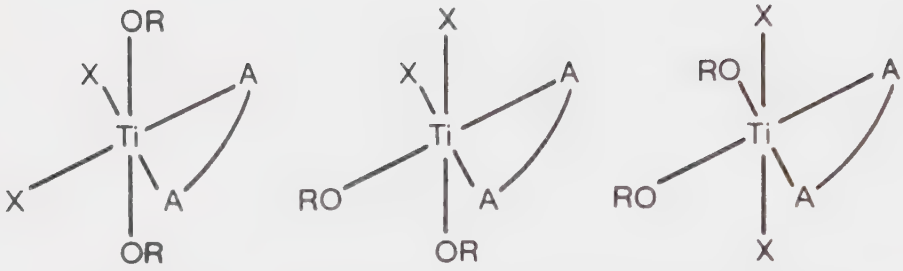


Figure 10 - Configurations possibles pour les molécules $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(AA)\}$.

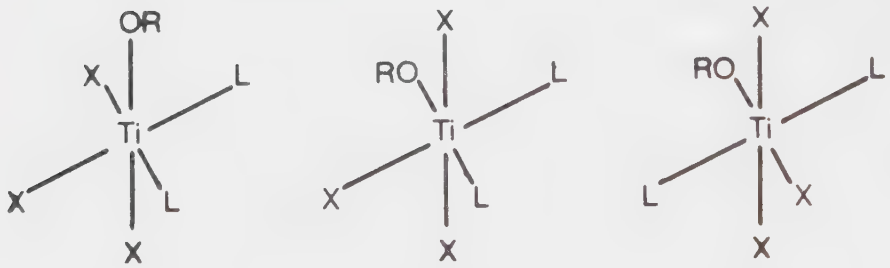


Figure 11 - Configurations possibles pour les molécules $\{Ti(NCS)_3(OEt)L_2\}$.

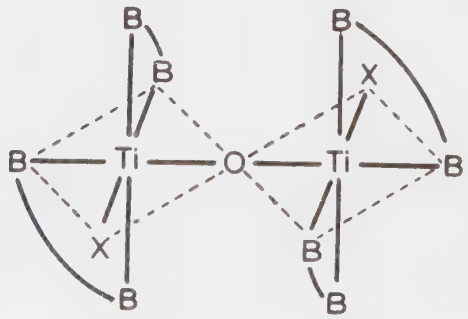


Figure 12 - Configuration proposée pour les molécules $\{Ti_2O(NCS)_2(BB)_4\}$.

3. Remarques générales

a) Préparation et stabilité

Les modes de préparation des divers dérivés ont été schématisés dans le tableau VII. Signalons que les alkoxocomplexes ont été synthétisés de manière assez particulière. L'utilisation d'alcool comme solvant provoque une interaction avec le titane(IV), l'ion métallique fixant, spontanément, un groupe alkoxo. Cette méthode diffère de celle généralement adoptée qui consiste à partir des tétra-alkoxotitane(IV) $\{Ti(OR)_4\}$ et à substituer certains groupements OR par d'autres ligands (158 et 159). Ce procédé fera l'objet de travaux futurs car il peut conduire à des produits différents, avec un rapport OR /Ti éventuellement supérieur à deux.

La recristallisation de $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$ dans l'acétonitrile conduit à l'oxo-dérivé $(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$. Cette réaction est à rapprocher de l'attaque par l'eau de $\{Ti(OEt)_4\}$ qui donne les dérivés $\{Ti_6O_4(OEt)_{16}\}$, $\{Ti_7O_5(OEt)_{18}\}$ et $\{Ti_3O_4(OEt)_4\}$ (160).

Le fait que la dipyridyle (rapport OR/Ti égal à deux) et les coordinats monodentés (rapport OR/Ti égal à un) possèdent des comportements dissemblables quant à la stoechiométrie globale des produits est surprenant et n'a pas été expliqué pour le moment.

Le complexe avec l'acétylacétone a été précipité après réduction du titane au degré trois, suivie d'une réoxydation à l'air en phase benzénique. Ce procédé, appliqué par COLLIS (100) dans le cas des dérivés chlorés, avait permis à cet auteur de synthétiser le composé $\{TiOCl(acac)\}_2$, dont la formule globale, de type $\{Ti_2O_2X_2(BB)_2\}$ est différente de celle obtenue dans le cas présent (type $\{Ti_2OX_2(BB)_4\}$).

Tous ces complexes sont stables. Ils ont été obtenus par évaporation lente du solvant à l'air libre. Une fois isolés à l'état solide, ils peuvent être gardés plusieurs semaines à l'air ambiant, sans présenter de trace d'altération. Ce résultat peut paraître surprenant car les dérivés du titane(IV), et en particulier le tétra-éthoxotitane(IV) $\{Ti(OEt)_4\}$, sont, dans leur grande majorité, très sensibles à la présence de traces d'eau, à tel point que leur manipulation nécessite une atmosphère contrôlée (7).

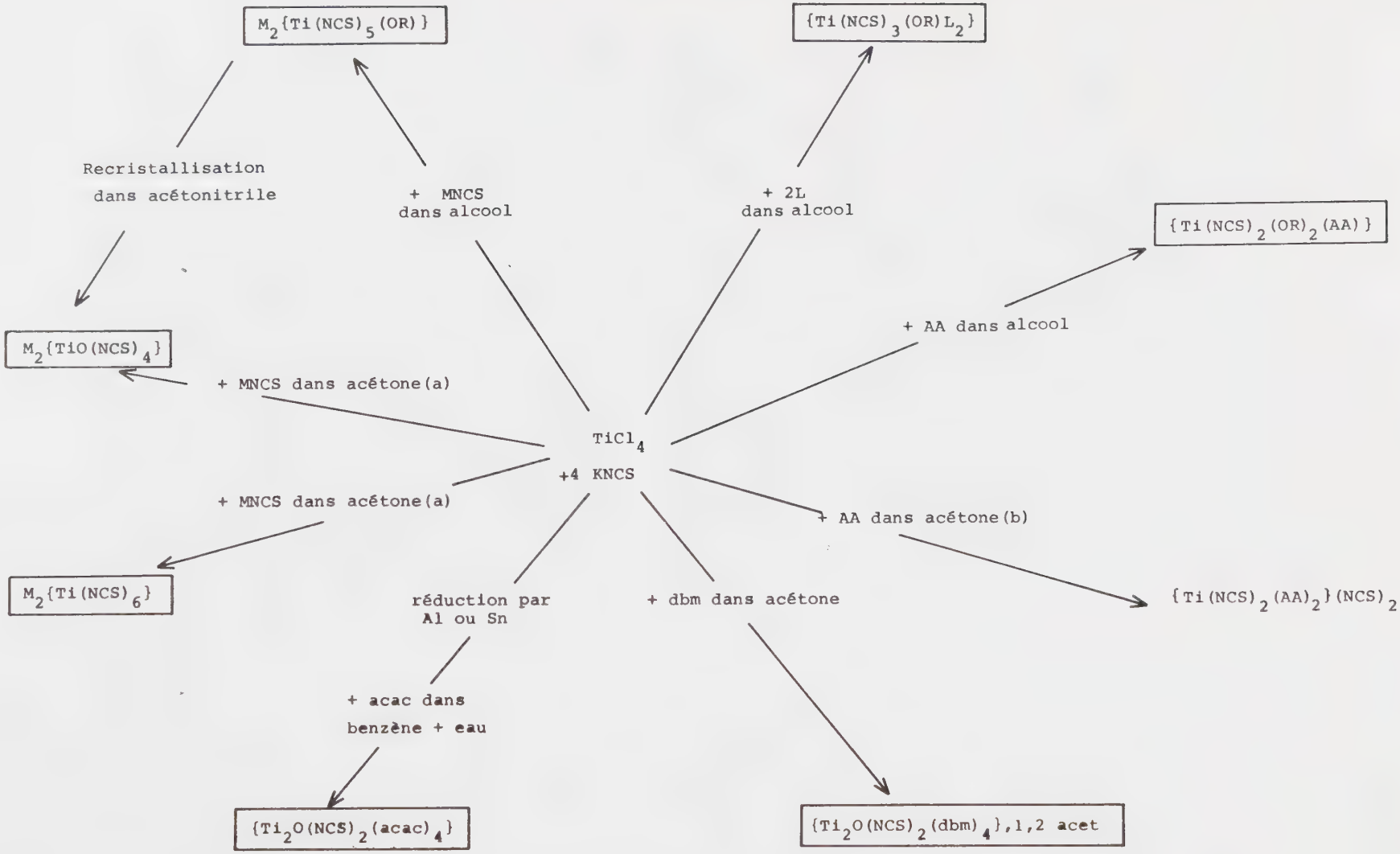


TABLEAU VII - MODE DE SYNTHESE DE PLUSIEURS DERIVES DU TITANE AVEC LE GROUPE NCS.

Les dérivés étudiés dans ce chapitre sont encadrés.

(a) voir réf. (136) La stoechiométrie dépend de la nature de M. (b) voir. réf. (136)

b) *Rôle de l'acétone dans le complexe avec le dibenzoylméthane*

L'addition de dbm à une solution acétonique de $\{Ti(NCS)_4\}$ conduit à la précipitation de monocristaux de formule $\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet. L'acétone a été mise en évidence lors d'études par spectroscopie infrarouge et par R.M.N. (^1H). La préparation a également été réalisée en milieu éthanolique. Les monocristaux obtenus, pour lesquels l'absence de solvant de cristallisation a été vérifiée, possèdent les mêmes caractéristiques cristallographiques que les précédents; leur spectre infrarouge est identique à celui du dérivé renfermant de l'acétone, à l'exception du pic situé à 1712 cm^{-1} qui a disparu. Un résultat similaire est atteint lorsque le composé $\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet est broyé et porté sous vide pendant quelques jours (figure 4). Ceci indique que l'acétone n'est pas directement liée au métal mais qu'elle est piégée dans le cristal, probablement dans des tunnels par l'intermédiaire de faibles liaisons hydrogène, ce qui justifie l'écriture adoptée pour ce complexe.

CONCLUSION

L'addition de coordinat organique (AA = bpy, L = ϕ_3PO,ϕ_3AsO) ou de thiocyanate de tétra-alkylammonium M^INCS à des solutions alcooliques de $\{Ti(NCS)_4\}$ nous a permis de précipiter des isothiocyanatocomplexes originaux du titane(IV). Par suite d'une interaction entre l'ion métallique et l'alcool, les produits obtenus sont des alkoxo-dérivés de type $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OR)\}$, $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(AA)\}$et $\{Ti(NCS)_3(OR)L_2\}$. La recristallisation de $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$ dans l'acétonitrile provoque la formation de l'oxotitanate(IV) $(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$. Dans des solvants différents, (le benzène et l'acétone), l'acétylacétone et le dibenzoylméthane conduisent à des dérivés de formule globale $\{Ti_2O(NCS)_2(BB)_4\}$.

Dans tous les cas, le titane semble posséder une coordinence pseudo-octaédrique. L'atome d'oxygène fixé à l'ion métallique intervient dans la formation de pont et jamais en tant qu'oxygène terminal. Ces composés constituent à notre connaissance les premiers exemples d'isothiocyanato-alkoxocomplexes du titane(IV). Ils peuvent être rapprochés des chloro-alkoxo-dérivés $(Et_4N)\{TiCl_4(OR)\}$ et $\{TiCl_3(OR)(CH_3CN)_2\}$ précédemment connus (161), ou $(pyH)_2\{TiCl_5(OR)\}$ et $\{TiCl(OR)(BB)_2\}$, qui viennent d'être signalés (162).

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PREPARATIONS ET ANALYSES

Solution de départ

A une solution organique contenant une quantité connue de tétrachlorure de titane(IV) $TiCl_4$, on ajoute une solution organique de thiocyanate de potassium KNCS dans le rapport $KNCS/TiCl_4 = 4,05$. Après dépôt au froid de la solution durant 12 heures environ, on filtre pour éliminer le chlorure de potassium formé. On obtient ainsi une solution de départ.

Remarque - Dans toutes les préparations indiquées ci-dessous, le filtrat obtenu après élimination du premier précipité a été évaporé très lentement à l'air libre à une température variant entre 30 et 40°C.

Les résultats de l'analyse et des diverses mesures physiques se rapportent aux échantillons obtenus par ce procédé.

Hexa-isothiocyanatotitanate(IV) de tétraéthylammonium : $\{(C_2H_5)_4N\}_2\{Ti(NCS)_6\}$

Solvant = acétone.

A la solution acétonique de départ, on ajoute du thiocyanate de tétraéthylammonium Et_4N NCS dissous dans de l'acétone (rapport $Et_4N/Ti=2$).

Le produit précipite sous forme de monocristaux pourpres qui sont filtrés, lavés à l'éther et séchés sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	40,2	H	6,1	N	17,1	S 29,3
Tr.% :		40,6		6,4		16,8	29,2

Penta-isothiocyanatométhoxotitanate(IV) de tétraéthylammonium : $\{(C_2H_5)_4N\}_2\{Ti(NCS)_5(OCH_3)\}$

Solvant = méthanol. Même procédé que ci-dessus. Couleur : orangé .

Analyses :

Calc.% :	C	41,9	H	6,9	N	15,6	S 25,4
Tr.% :		42,3		6,9		15,4	26,3

Penta-isothiocyanato-éthoxotitanate(IV) de tétraéthylammonium : $\{(C_2H_5)_4N\}_2\{Ti(NCS)_5(OC_2H_5)\}$

Solvant = éthanol. Même procédé . Couleur : orangé .

Analyses :

Calc.% :	C	42,9	H	7,0	N	15,2	S	24,9	Ti 7,4
Tr.% :		42,7		7,0		15,1		24,5	7,7

Penta-isothiocyanato-n-butoxotitanate(IV) de tétraéthylammonium :

$\{(C_2H_5)_4N\}_2\{Ti(NCS)_5(OC_4H_9)\}$

Solvant = n-butanol. Même procédé. Couleur : orangé .

Analyses :

Calc.% :	C	44,7	H	7,4	N	14,6	S	23,9
Tr.% :		45,3		7,6		15,1		23,9

Oxotétra-isothiocyanatotitanate(IV) de tétraéthylammonium :

$\{(C_2H_5)_4N\}_2\{TiO(NCS)_4\}$

Le complexe $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$ est dissous dans l'acétonitrile. Après plusieurs jours, cette solution abandonne des cristaux jaunes que l'on filtre, lave à l'éther et sèche sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	43,1	H	7,2	N	15,1	S	23,0	Ti	8,6
Tr.% :		42,3		7,1		15,1		22,7		8,6

Penta-isothiocyanatométhoxotitanate(IV) de tétraméthylammonium :

$\{(CH_3)_4N\}_2\{Ti(NCS)_5(OCH_3)\}$

Solvant = méthanol. Le procédé est le même que celui suivi avec le cation Et_4N. Coloration : orangé .

Analyses :

Calc.% :	C	32,5	H	5,3	N	18,9	S	31,0
Tr.% :		32,3		5,5		18,4		30,5

Tri-isothiocyanato-éthoxo-bis(oxyde de triphénylphosphine)titane(IV) :

$\{Ti(NCS)_3(OC_2H_5)\{(C_6H_5)_3PO\}_2\}$

A la solution éthanolique de départ, on ajoute lentement et en agitant une solution éthanolique de coordinat organique L (rapport L/Ti=2).

Le précipité qui se forme immédiatement, mal cristallisé, n'est pas retenu. Après quelques heures, des cristaux orangés apparaissent.

Analyses :

Calc.% :	C	59,8	H	4,3	N	5,1	S	11,7	Ti 5,8
Tr.% :		59,6		4,3		5,0		11,4	6,0

Tri-isothiocyanato-éthoxo-bis(oxyde de triphénylarsine)titane(IV) :

$\{(Ti(NCS)_3(OC_2H_5)\{(C_6H_5)_3AsO\}_2\}$

Le procédé est le même que celui indiqué ci-dessus, le coordinat étant dissous dans de l'acétone. Coloration : jaune-orangé.

Analyses :

Calc.% :	C	54,0	H	3,9	N	4,6	Ti 5,3
Tr.% :		54,0		3,9		5,0	5,6

Tri-isothiocyanatométhoxo-bis(oxyde de triphénylphosphine)titane(IV) :

$\{(Ti(NCS)_3(OCH_3)\{(C_6H_5)_3PO\}_2\}$

Solvant = méthanol. Même procédé qu'avec éthanol.

Coloration : orangé .

Analyses :

Calc.% :	C	59,3	H	4,1	N	5,2	S	11,9
Tr.% :		58,0		4,1		5,3		11,8

Tri-isothiocyanatométhoxo-bis(oxyde de triphénylarsine)titane(IV)

$\{Ti(NCS)_3(OCH_3)\{(C_6H_5)_3AsO\}_2\}$

Solvant = méthanol. Même procédé qu'avec l'éthanol.

Coloration : orangé .

Analyses :

Calc.% :	C	53,5	H	3,7	N	4,7	S	10,7
Tr.% :		53,5		4,0		5,0		11,8

Di-isothiocyanatodiméthoxo(2,2'dipyridyle)titane(IV) :

$\{Ti(NCS)_2(OCH_3)_2(C_{10}H_8N_2)\}$

A une solution méthanolique de départ, on ajoute lentement et en agitant une solution méthanolique de dipyridyle (rapport dipy/Ti=1). La poudre qui précipite immédiatement est éliminée. Le filtrat laisse ensuite déposer lentement un complexe cristallisé jaune-pâle qui est filtré, lavé à l'éther et séché sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	44,0	H	3,7	N	14,7	S	16,8
Tr.% :		44,4		4,1		15,0		16,7

Di-isothiocyanatodiéthoxo(2,2' dipyridyle)titane(IV) :

$\{Ti(NCS)_2(OC_2H_5)_2(C_{10}H_8N_2)\}$

Solvant = éthanol. Même procédé. Coloration : jaune-pâle.

Analyses :

Calc.% :	C	46,8	H	4,4	N	13,7	S	15,6
Tr.% :		46,9		4,6		14,3		15,9

Di-isothiocyanatodi-iso-propoxo(2,2'dipyridyle)titane(IV)

$\{Ti(NCS)_2(OC_3H_7)_2(C_{10}H_8N_2)\}$:

Solvant = iso-propanol. Même procédé. Coloration: jaune-pâle.

Analyses :

Calc.% :	C	49,3	H	5,1	N	12,8	S	14,6
Tr.% :		49,0		5,2		12,8		15,0

Di-isothiocyanatodibutoxo(2,2'dipyridyle)titane(IV) :

$\{Ti(NCS)_2(OC_4H_9)_2(C_{10}H_8N_2)\}$.

Solvant = n-butanol. Même procédé. Coloration : jaune-pâle.

Analyses :

Calc.% :	C	51,5	H	5,6	N	12,0	S	13,7	
Tr.% :		51,6		5,6		12,0		14,0	

μ-oxo-bis{isothiocyanatobis(diphényl-1,3 propanedionato-1,3)titane(IV)}

à 1,2 molécule d'acétone : $\{Ti_2O(NCS)_2(C_{15}H_{11}O_2)_4\}$, $1,2\{(CH_3)_2CO\}$.

A une solution de départ dans l'acétone, on ajoute une solution acétonique de dibenzoylméthane (rapport dbm/Ti=2).

Le précipité formé se redissout par addition d'acétone. Dans cette solution refroidie à -20°C une poudre apparaît. Elle est éliminée par filtration. Des cristaux orangés précipitent lentement du filtrat. Ils sont portés sous vide pendant quelques heures, sans être broyés.

Analyses :

Calc.% :	C	66,2	H	4,3	N	2,3	S	5,4	Ti	8,0
Tr.% :		66,1		4,7		2,3		5,1		8,3

μ-oxo-bis{isothiocyanatobis(pentanedionato-2,4)titane(IV)} :

$\{Ti_2O(NCS)_2(C_5H_7O_2)_4\}$

La solution éthanolique de départ est réduite à chaud après addition d'une faible quantité d'eau, par de l'aluminium ou de l'étain en poudre. Après filtration, on obtient une solution bleue à laquelle on ajoute, en agitant, un mélange d'acétylacétone (en gros excès), de benzène et d'eau. Après quelques minutes, la phase benzénique devient jaune, par suite d'une ré-oxydation du titane au contact de l'air. Cette phase est séparée par décantation. De longues et fines aiguilles orangées cristallisent lentement.

Analyses :

Calc.% :	C	42,3	H	4,5	N	4,5	S	10,3	Ti	15,3
Tr.% :		43,1		4,7		4,8		10,0		15,5

II. PROPRIETES PHYSIQUES

Ces complexes ne subissent pas de fusion franche. Leur décomposition se produit vers 200°C environ et s'accompagne de changements de coloration. A la température ambiante, ils sont stables à l'air et non déliquescents. Leur solubilité dans l'eau est pratiquement nulle. Dans l'acétone, les composés avec bpy et ϕ_3PO sont moyennement solubles, les autres le sont faiblement. Leur dissolution est plus aisée dans le monochloro-acétonitrile.

CHAPITRE V

COMPLEXES DE L'OXOVANADIUM (IV)

ET DU TITANE (IV) AVEC DES IONS ORGANIQUES A ATOMES

D'OXYGENE COORDINATEURS.

Dans ce chapitre, nous décrirons trois types de dérivés contenant les cations VO^{2+} ou Ti^{4+} et des ions organiques à atomes d'oxygène coordinateurs.

A. OXOMALONATO ET OXOMALEATOCOMPLEXES DU VANADIUM (IV)

INTRODUCTION

Les acides malonique ($COOH-CH_2-COOH$) et maléique (*cis* $COOH-CH=CH-COOH$) se différencient de l'acide oxalique par la présence, entre les deux entités COOH, respectivement d'un groupe CH_2 et $CH=CH$. Leur comportement en tant que coordinat bidenté portant deux charges négatives a déjà été mis en évidence dans un certain nombre de complexes. Nous citerons seulement quelques exemples : $\{Cu(malon)\},xH_2O$ (x = 0,1,2,5) (163,164) $\{Tl(malon)(OH)\}$ (165), $\{Rh(malon)(H_2O)_3(NH_3)_2\}_2(malon)$ (166), $Na_2\{Cu(malon)_2(H_2O)_2\}$ (167), $K_2\{Pd(malon)_3\},H_2O$ (168), $K_3\{M(CC)_3\},xH_2O$ (CC = malon ; M = Fe,Al,Cr,Rh,Co; CC = mal : M = Rh.) (169,170). On remarque que les travaux ont surtout porté sur le ligand "malonato", dont les positions dans les séries spectrochimique et néphélauxétique ont pu ainsi être déterminées. Elles sont très voisines de celles occupées par l'oxalate. Par contre, celles du chélate "maléato" demeurent ambigues (50).

Avec le vanadium (IV), SATHYANARAYANA et PATEL ont réalisé, en 1967 et 1968, diverses mesures physiques (spectroscopies infrarouge et Raman, mesures de conductivité et de masses molaires) sur les dérivés moléculaires $\{VO(CC)(H_2O)_2\},nH_2O$ (171) et ioniques $(NH_4)_2\{VO(CC)_2\},nH_2O$ (CC = ox,malon,mal) (172). Ceci leur a permis de classer ces trois coordinats. Notons cependant que certaines conclusions peuvent prêter à discussion puisque les spectres électroniques ont été enregistrés sur des solutions aqueuses où les composés subissent une décomposition partielle.

Afin d'obtenir des renseignements supplémentaires, plus particulièrement sur le chélate "maléato", nous avons étudié les dérivés de stoechiométrie VO(malon)(AA)$(H_2O)_x$, VO(mal)(AA)$(H_2O)_x$ et VO(mal)$L_2(H_2O)_2$ (AA = phen, bpy; L = ϕ_3AsO) et comparé aux dérivés avec l'oxalate {VO(ox)(AA)} déjà connus (203).

RESULTATS

1. Mesures conductimétriques

Les valeurs des conductivités molaires Λ, pour des solutions aqueuses de concentration 10^{-3}M, sont indiquées dans le tableau I. Elles sont nettement inférieures à celles qui correspondent à un électrolyte 1:1 divalent. Il semble donc très vraisemblable, qu'à l'état solide, le malonate et le maléate interviennent en tant que coordinats et non comme ions, mais que la dissolution dans l'eau s'accompagne d'une décomposition partielle de la molécule. Cette dissociation, faible pour l'oxalate, devient un peu plus importante pour le malonate et est très nette avec le maléate.

2. Spectroscopie infrarouge

Les attributions des absorptions infrarouges les plus caractéristiques ont été rassemblées dans les tableaux II et III.

a) coordinat neutre

Les pics relatifs à l'o-phénanthroline et à la dipyridyle sont comparables, tant en position qu'en intensité, à ceux mentionnés dans le chapitre III, mettant ainsi en évidence leur rôle de chélate.

Pour le complexe avec l'oxyde de triphénylarsine, la bande de vibration de valence $\nu_{(AsO)}$, pointée à 880 cm^{-1} dans la molécule libre, apparaît, du fait de la complexation, sous forme d'un doublet à 865 et 876 cm^{-1}. Le sens du déplacement traduit l'abaissement de l'ordre de la liaison As → O consécutif à la formation de la liaison V-O_c (O_c = oxygène du coordinat).

TABLEAU I

CONDUCTIVITES MOLAIRES Λ
(pour des solutions aqueuses 10^{-3}M) ET MOMENTS MAGNETIQUES μ.

Composés	Λ (en $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$)	μ (en MB)
{VO(ox)(phen)}	20	1,78 (b)
{VO(malon)(phen)},H_2O	30	1,63
{VO(mal)(phen)},$3H_2O$	139	1,81
{VO(ox)(bpy)}	22	1,78 (b)
{VO(malon)(H_2O)(bpy)},H_2O	31	1,69
{VO(mal)(bpy)},H_2O	78	1,85
{Mg(H_2O)$_6$}SO_4,H_2O (a)	240	

(a) électrolyte 1:1 bivalent.

(b) voir réf.(203).

TABLEAU II

FREQUENCES (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS PROPOSEES

DES ABSORPTIONS INFRAROUGES DES MALONATOCOMPLEXES.

{VO(malon)(phen)},H_2O	{VO(malon)(H_2O)(bpy)},H_2O	attribution
3400 F	3420 F 3250 F	$\nu_{(OH)}$
1620 TF large	1630 TF large 1580 TF large	$\nu_{as(OCO)}$, $\delta_{(HOH)}$ et $\nu_{(CN)}$
1396 M	1416 F 1398 ep.	$\delta_{(CH_2)}$ et $\nu_{s(OCO)}$
1294 M	1286 f	$\omega_{(CH_2)}$
1246 Mf	1180 M	$\nu_{as(CC)}$
981 F 972 F	981 F 973 F	$\nu_{(VO_t)}$
960 M 954 M	946 f	$r_{(CH_2)}$ et $\nu_{s(CC)}$
	840 M large	libration H_2O
720 M	736 M	$\delta_{(OCO)}$
597 M	565 Mf	cycle + $\nu_{(VO_c)}$
481 MF	460 F	cycle + $\nu_{(VO_c)}$
390 MF	391 M	(?)
345 M	346 Mf	$\delta_{(VO_t)}$
310 M 302 M	305 M	$\nu_{(VN)}$ et $\nu_{(VO_c)}$ (?)

O_t = oxygène terminal O_c = oxygène du coordinat

Les pics provenant du coordinat bidenté neutre n'ont pas été notés.

TABLEAU III

FREQUENCES (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS PROPOSEES
DES ABSORPTIONS INFRAROUGES DES MALEATOCOMPLEXES.

{VO(mal)(phen)},$3H_2O$	{VO(mal)(bpy)},H_2O	attribution
3400 F	3400 F	$\nu_{(OH)}$
1650 F	1652 F	$\delta_{(HOH)}$ (?)
1580 TF large	1560 TF large	$\nu_{as(OCO)}$ et $\nu_{(CN)}$
1406 F large	1418 ep. 1410 F	$\nu_{s(OCO)}$
	1288 Mf	$r_{(CH)}$
1206 M	1195 M	$\nu_{as(CC)}$
980 ep. 973 F	980 F 975 ep.	$\nu_{(VO)}$
919 f	925 f	$\omega_{s(CC)}$
(a)	870 MF	$\omega_{(CH)}$
(a)	834 MF	$\omega_{(CH)}$
	678 f	(?)
620 Mf	601 f	(?)
470 M	480 Mf	cycle + $\nu_{(VO_C)}$
435 M	435 Mf	(?)
382 MF	390 M	(?)
370 ep.	370 p.	(?)
295 Mf	289 f	$\nu_{(VN)}$ et $\nu_{(VO_C)}$ (?)

(a) pic masqué par des bandes du coordinat neutre.

Quant au dédoublement, il provient sans doute d'une non-équivalence des deux groupements ϕ_3AsO dans la molécule ou d'une interaction à travers l'ion métallique.

b) *groupe vanadyle*

L'existence de l'entité VO^{2+} se manifeste par un doublet intense situé entre 970 et 980 cm^{-1} (figure 1). Cette position est celle théoriquement attendue pour une unité monomère VO^{2+} (173) et exclut la possibilité de chaînes de type V=O...V et V-O-V (la fréquence $\nu_{(VO)}$ serait alors plus basse de 100 cm^{-1} environ (174)). La vibration de déformation $\delta_{(VO)}$ a été notée vers 350 cm^{-1}.

c) *coordinats "malonato" et "maléato"*

Les absorptions dues au groupe malonate sont déplacées par rapport à celle de l'ion libre. Néanmoins, les perturbations sont moins nettes que lors du passage d'un ion oxalate à un coordinat "oxalato", car dans le cas présent, la chélation ne modifie pas la symétrie de l'entité $\{COO-CH_2-COO\}^-$ et ne s'accompagne pas d'une délocalisation électronique importante. Aucune analyse en coordonnées normales n'a été réalisée dans le cas des malonato-complexes. Seule une interprétation des fréquences d'absorptions supérieures à 700 cm^{-1} a été proposée par SCHMELZ et coll. (168). Elle a servi de modèle pour notre attribution.

Pour les pics situés au-dessous de 700 cm^{-1}, et en absence d'une substitution isotopique de l'oxygène, nous nous sommes basés sur les assignements se rapportant à des composés contenant d'autres ligands bidentés à atomes d'oxygène coordinateurs comme l'oxalate et l'acétylacétone par exemple (133).

Dans le cas du maléate, la littérature ne mentionne pas d'analyse complète des vibrations et les propositions faites dans le tableau III ont été déduites des travaux de SATHYANARAYANA et PATEL (171,172).

d) *molécule d'eau*

Le domaine 3000-3600 cm^{-1} laisse apparaître une absorption unique centrée vers 3400 cm^{-1} et attribuable à $\nu_{(OH)}$, sauf pour le dérivé $\{VO(malon)(H_2O)(bpy)\},H_2O$ où une deuxième bande mal résolue est notée à

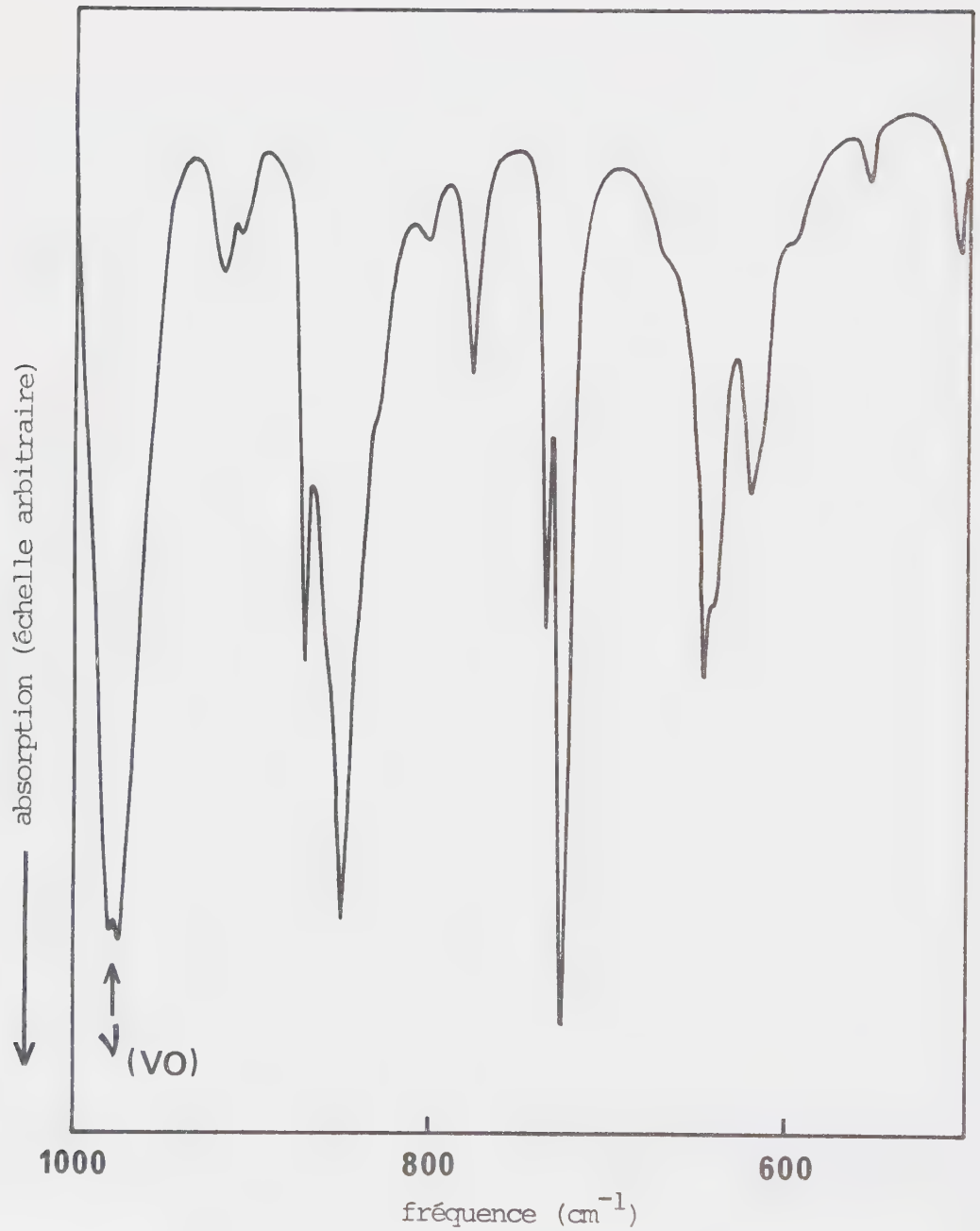


Figure 1 - Spectre infrarouge du complexe {VO(mal)(phen)},H_2O.

3250 cm^{-1}. Dans le cas des malonates, le pic $\delta_{(HOH)}$ est situé dans un massif très large. Par contre, pour les maléates, outre une bande large à 1550-1610 cm^{-1}, attribuable à $\nu_{as(OCO)}$ et $\nu_{(CN)}$, nous notons une absorption fine vers 1650 cm^{-1}. Il semble très difficile d'affirmer, sans ambiguité, que cette dernière provient des molécules d'eau. Notons cependant que pour les complexes de type $M_2^I\{VO(CC)_2\},3H_2O$, la vibration $\delta_{(HOH)}$ a été pointée à 1600 cm^{-1} pour CC = malon et à une fréquence nettement plus élevée 1644 cm^{-1} pour CC = mal.

Pour le dérivé $\{VO(malon)(H_2O)(dipy)\},H_2O$, une bande mal résolue et d'intensité moyenne existe vers 840 cm^{-1} (figure 2). Elle correspond à un mouvement de libration de l'entité H_2O. Ce fait, associé au dédoublement de $\nu_{(OH)}$, a été interprété comme résultant d'une interaction $V-H_2O$, ce qui justifie l'écriture adoptée pour ce composé.

3. Etude thermogravimétrique

Afin de tenter de déterminer le rôle exact des molécules d'eau, nous avons enregistré les diagrammes thermogravimétriques. Les paliers y sont peu nets et aucun résultat concret se rapportant à la force d'éventuelle liaison $V-H_2O$ n'a pu être obtenu.

4. Spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible

Les spectres par réflectance présentent l'aspect attendu pour des complexes de l'oxovanadium (IV) de configuration pyramidale à base carrée ou pseudo-octaédrique (figure 3) (7). Les absorptions décelées (tableau IV) ont été attribués à l'aide du diagramme d'orbitales moléculaires proposé par BALLHAUSEN et GRAY (175) pour l'ion $\{VO(H_2O)_5\}^{2+}$ de symétrie C_{4v}. Ce modèle a été préféré à celui du champ cristallin qui ne tient pas compte des liaisons π (7). Trois transitions sont attendues : $^2B_2 \rightarrow {}^2E$, $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ de valeur égale à celle du champ des coordinats et $^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$, auxquelles correspondent trois bandes, notées généralement I,II et III et qui apparaissent respectivement vers 700-850 nm, 550-600 nm et 330-400nm. En terme d'orbitales "d", ces transitions s'écrivent $d_{xy} \rightarrow d_{xz},d_{yz}$; $d_{xy} \rightarrow d_{x2-y2}$ et $d_{xy} \rightarrow d_{z2}$. L'ordre des niveaux (d_{xz},d_{yz}) et $d_{x^2-y^2}$ prête à discussion et

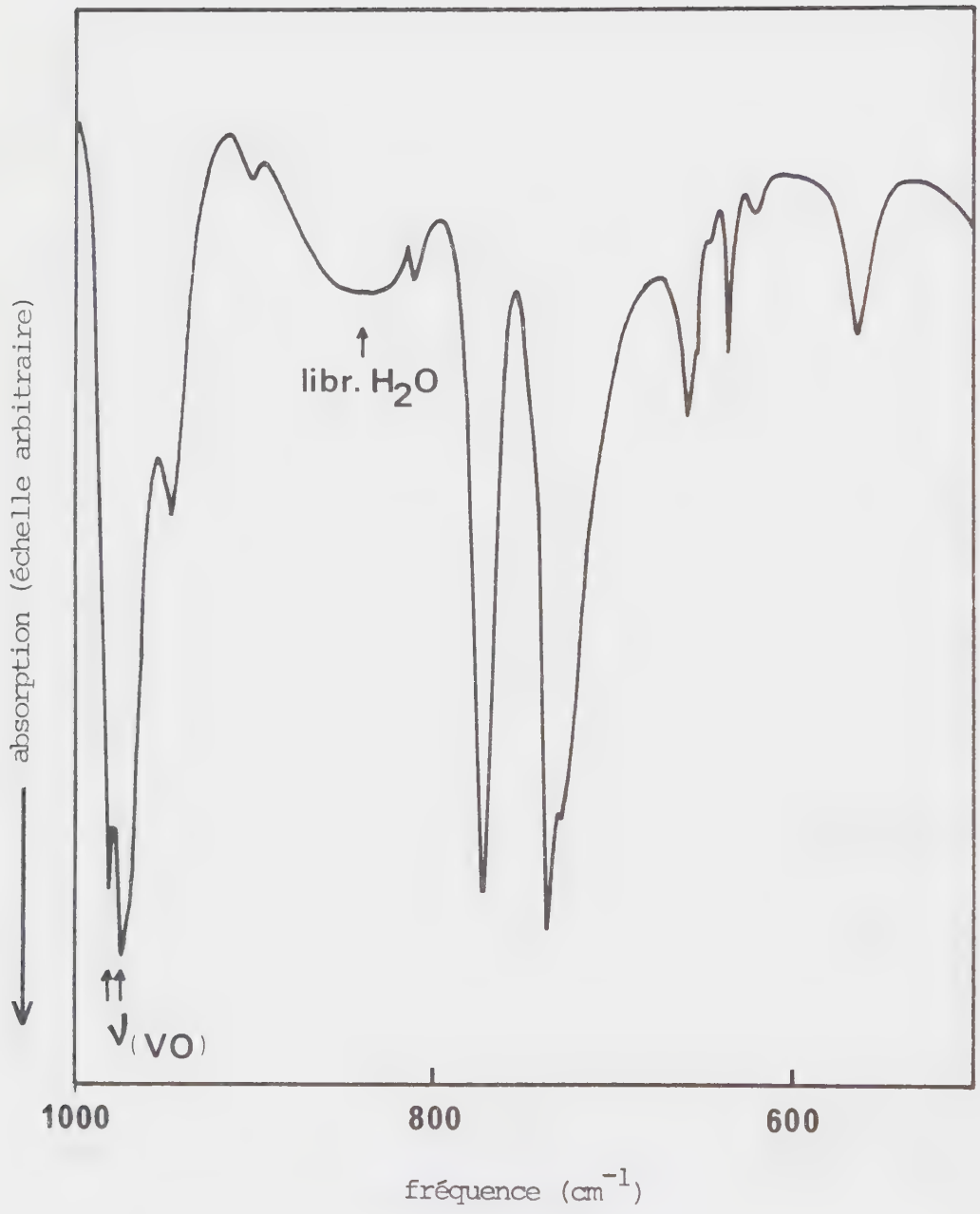


Figure 2 - Spectre infrarouge du complexe {VO(malon)(H_2O)(bpy)},H_2O.

TABLEAU IV

POSITIONS (en nm) DES PICS D'ABSORPTION

DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE (REFLECTANCE).

Composés	Bande I	Bande II	Autres bandes
{VO(ox)(phen)}	690 M	537 f	
{VO(malon)(phen)},H_2O	720 M	537 f	417 ep.
{VO(mal)(phen)},$3H_2O$	768 M	559 f	434 ep. 347 ep.
{VO(ox)(bpy)}	678 M	542 f	456 ep. 372 M
{VO(malon)(H_2O)(bpy)},H_2O	700 M	540 f	
{VO(mal)(bpy)},H_2O	740 M	572 f	454 ep. 381 F
{VO(mal)($\phi_3AsO)_2$},$2H_2O$	728 M		314 F

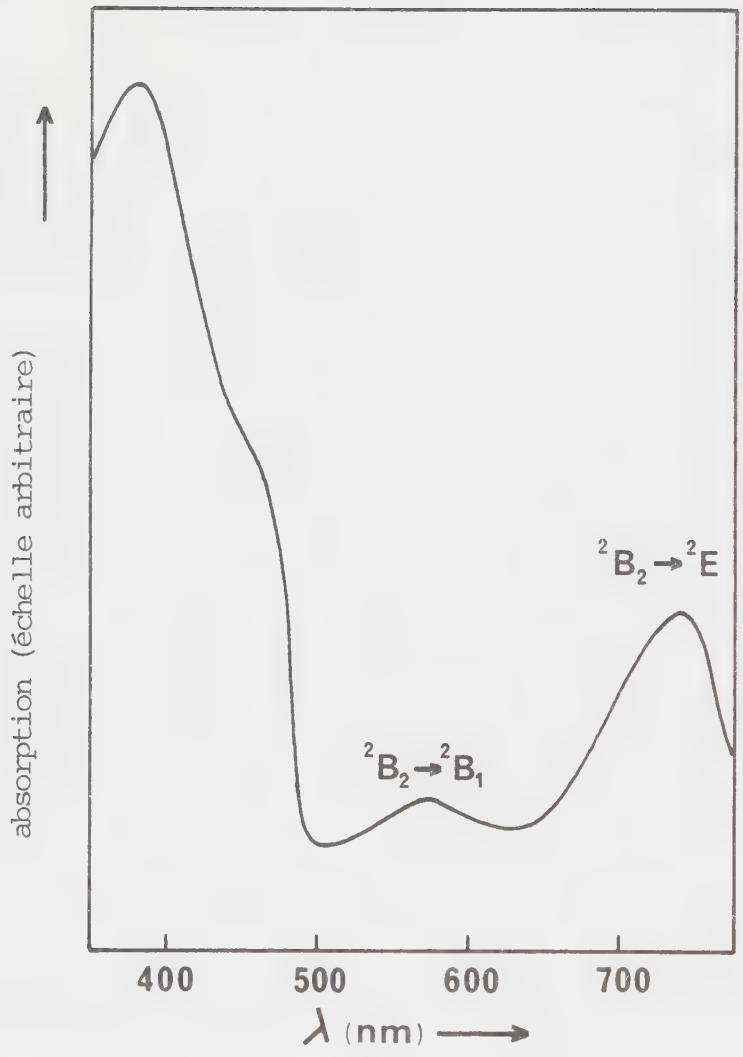


Figure 3 - Spectre dans le visible du complexe {VO(mal)(bpy)},H_2O.

dépend du pouvoir donneur ou accepteur des coordinats (176,177). Lorsque la symétrie est abaissée à C_{2v}, ce qui est le cas pour nos composés, la levée de dégénérescence est complète mais l'écart entre d_{xz} et d_{yz} est trop faible pour que ceci se répercute sur le spectre de façon nette, du moins à la température ambiante (19). Les pics que nous avons pointés correspondent aux transitions $^2B_2 \rightarrow {}^2E$ et $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$. L'absorption III est masquée par des absorptions internes des ligands bidentés à "azote" coordinateurs.

L'enregistrement des spectres a aussi été réalisé sur des solutions aqueuses. Si les pics sont déplacés, l'allure générale reste la même. Les variations de position sont à attribuer à un début de décomposition et éventuellement à la fixation d'une molécule de solvant sur le sixième sommet de l'octaèdre. Les coefficients d'extinction moléculaire ε déterminés pour les absorptions I et II (respectivement entre 40 et 50 et entre 15 et 25 $mole^{-1}.cm^2$) sont en accord avec ceux signalés habituellement (7,19). Au-dessous de 400 nm apparaissent les pics caractéristiques des coordinats phen et bpy.

5. Magnétisme

Les moments magnétiques (tableau I) calculés à partir de mesures effectuées à température ambiante, sont proches de la valeur théorique correspondant à un électron célibataire et confirment le degré d'oxydation quatre du vanadium.

DISCUSSION

1. Stéréochimie des complexes

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la configuration pyramide à base carrée se retrouve fréquemment dans la chimie de l'oxo-vanadium (IV). Elle est plus stable que celle d'une bipyramide trigonale,

surtout dans des cas comme ceux étudiés ici, où les coordinats fixés sur le vanadyle sont bidentés (178). Les résultats des diverses mesures physiques permettent d'envisager une telle configuration pour nos composés, l'entourage de l'ion central étant assuré par l'oxygène du groupement vanadyle, les deux "oxygène" du ligand CC et les deux atomes coordinateurs des molécules neutres (c'est-à-dire deux atomes d'azote pour phen et bpy, deux atomes d'oxygène pour ϕ_3AsO) (figures 4a et 4c). Dans le cas du complexe $\{VO(malon)(H_2O)(dipy)\}, H_2O$, une molécule d'eau semble liée au cation métallique, lui assurant ainsi une coordinence pseudo-octaédrique (figure 4b), mais vu l'importance de l'effet *trans* généralement observé dans les dérivés de l'oxovanadium (IV) (178), cette liaison est certainement faible (voir paragraphe B de ce chapitre). Nous ne pouvons cependant éliminer de manière absolue les configurations où le sommet en *trans* de l'oxygène du groupe VO^{2+} serait occupé par un des atomes coordinateurs des groupes bidentés puisque une telle géométrie a été mise en évidence lors de la détermination de la structure cristalline du composé $(NH_4)_2\ \{VO(ox)_2(H_2O)\}, H_2O$ (179) (la molécule d'eau est alors en *cis* du vanadyle) (figure 4d).

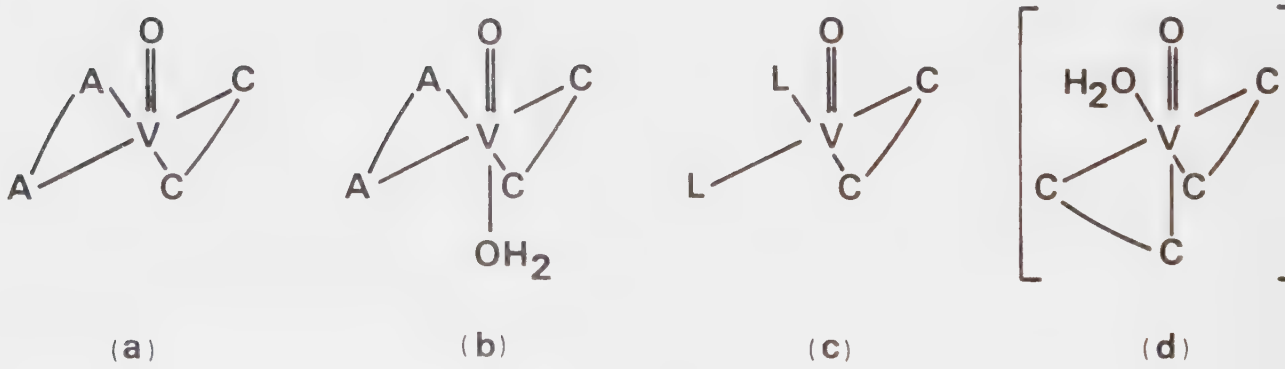


Figure 4 - Etude des configurations.

a : complexe $\{VO(CC)(AA)\}, nH_2O$ b : complexe $\{VO(malon)(H_2O)(bpy)\}, H_2O$

c : complexe $\{VO(CC)\phi_3AsO)_2\}$ d : ion $\{VO(ox)_2(H_2O)\}^{2-}$

2. Comparaison des coordinats "oxalato", "malonato" et "maléato"

La facilité d'obtention et la stabilité des complexes dans l'eau, déduite des mesures de conductivité, décroissent lors du passage de l'oxalate au malonate puis au maléate. Cette conclusion, en accord avec celles de SATHYANARAYANA et PATEL (171,172), peut aussi être rapprochée des résultats obtenus lors de l'étude de la complexation, en solution aqueuse, des oxo-vanadium.(IV) et (V) par les acides oxalique et malonique. Les constantes de stabilité, déterminées à 20°C et à force ionique 1,0 (ClO_4^-), sont supérieures dans le cas de l'oxalate (tableau V).

TABLEAU V

QUELQUES CONSTANTES DE STABILITE
(solutions aqueuses 20°C. μ = 1,0; milieu ClO_4^-).

Systèmes	Complexes	Constantes de stabilité oxalate	Constantes de stabilité malonate	Ref.
VO^{2+}/CC^{2-}	1:1	$2,8\ 10^6$	$1,7\ 10^5$	180
	1:2	$5,9\ 10^{11}$	$7,1\ 10^8$	
VO_2^+/CC^{2-}	1:1	$7,5\ 10^4$	$3,6\ 10^4$	181 et
	1:2	$3,1\ 10^8$	$3,4\ 10^6$	182

En 1963, SELBIN et coll. (21) suggéraient que les variations de la fréquence $\nu_{(VO_t)}$ (O_t = oxygène terminal) devaient permettre une évaluation du pouvoir donneur des coordinats fixés sur le groupe vanadyle. En effet, la liaison $V{=}O_t$ résulte d'une liaison σ à laquelle se superpose un transfert $2p_\pi \rightarrow 3d_\pi$ des orbitales pleines de l'oxygène vers les orbitales vides du vanadium (IV). La fixation sur l'ion métallique d'un ligand fortement donneur provoque alors une augmentation de la densité électronique autour du cation central. De ce fait, le transfert p_π-d_π provenant de l'oxygène du groupe VO est réduit et l'ordre de cette liaison est abaissé.

L'examen du tableau VI montre que, contrairement à ce qui se passe pour les dérivés $\{VO(CC)(H_2O)_2\},nH_2O$ et $M_2^I\{VO(CC)_2\},nH_2O$ où l'ordre de croissance de $\nu_{(VO_t)}$ est le suivant : ox $\sim$ malon < mal, cette fréquence ne subit pas de variation nette dans nos composés. Ce phénomène peut provenir de la présence des groupes neutres à "azote" coordinateurs. Il semble confirmer la remarque faite par SELBIN (20), à savoir que les variations de $\nu_{(VO_t)}$ sont souvent trop peu sensibles aux changements apportés dans la molécule pour donner des renseignements précis sur eux.

Notons qu'un raisonnement basé sur la position des vibrations $\nu_{(VO_c)}$ (O_c = oxygène du coordinat) n'est pas réalisable dans le cas présent, l'assignement étant douteux et les absorptions pointées correspondant à des combinaisons.

Le classement des coordinats dans la série spectrochimique peut être déduit du tableau IV. Les perturbations s'effectuent de manière systématique, le passage de l'oxalate au malonate puis au maléate s'accompagnant d'un déplacement des bandes I et II vers les fortes longueurs d'onde. Cette évolution, qui se retrouve pour les six composés de type $\{VO(CC)(AA)\},nH_2O$, permet de proposer l'ordre suivant, selon les valeurs croissantes du champ des coordinats = maléate < malonate $\sim$ oxalate. En accord avec les résultats mentionnés par JORGENSEN (50), nous trouvons pour les deux derniers, des valeurs très voisines. Par contre, le champ cristallin correspondant au maléate est plus faible.

D'où peuvent provenir de telles différences dans la stabilité et dans le module de Δ, alors que les trois coordinats étudiés ici sont des ligands bidentates à atomes d'oxygène coordinateurs? Si l'on se réfère aux remarques de BASOLO et PEARSON (2), deux facteurs, outre celui de l'encombrement stérique,

TABLEAU VI

ETUDE DE LA FREQUENCE INFRAROUGE $\nu_{(VO_t)}$ (en cm^{-1})

	$\{VO(CC)(phen)\},nH_2O$	$\{VO(CC)(bpy)\},nH_2O$	$\{VO(CC)(H_2O)_2\},nH_2O$	$\{VO(CC)_2\}^{2-},nH_2O$
CC = ox	989 F 959 M (a)	979 F (a)	986 F (c)	986 TF (d)
CC = malon	981 F 972 F (b)	981 F 973 f (b)	990 TF (c)	988 F (d)
CC = mal	980 ep. 973 F (b)	980 F 975 ep. (b)	1000 M (c)	1003 TF (d)

(a) voir réf. (110). (b) ce travail. (c) voir réf. (171). (d) voir réf. (172).

Dans le dernier cas, pour des nombres de molécules d'eau de cristallisation différents, ces valeurs varient légèrement {voir réf. (185)}.

ont une importance certaine : d'une part, la taille du pseudo-cycle formé lors de la chélation et, d'autre part, les effets de résonance. Ainsi, dans le cas de coordinats aliphatiques, diverses études (183) ont montré que, de manière générale, la stabilité décroît lorsque le nombre d'atomes du cycle passe de cinq à six. Par contre, elle augmente parallèlement au caractère π de celui-ci (184). Le résultat que nous trouvons est donc logique, l'oxalate donnant, pour ces deux phénomènes, les conditions les plus favorables.

En définitive, l'étude de ces complexes, qui a priori constituaient pourtant une source d'observation favorable, souligne la difficulté de d'effectuer un classement des ligands. Celui-ci ne pourra être obtenu de manière rigoureuse que lorsque plusieurs autres séries de composés auront été étudiées.

B. μ-OXALATOCOMPLEXES DE L'OXOVANADIUM (IV) ET DU TITANE (IV)

INTRODUCTION

La présence de quatre atomes d'oxygène confère au groupement C_2O_4 un caractère potentiel de tétradentate. En fait, sa coordination à un ou plusieurs cations métalliques peut s'effectuer de plusieurs manières, comme le montre une étude récente de SCOTT et coll. (186) sur des complexes du cobalt (III).

Lorsque le groupe C_2O_4 se fixe à un seul ion central, deux possibilités sont à envisager, un seul ou les deux atomes d'oxygène situés en *cis* pouvant intervenir (figures 5a et 5b). Dans le premier cas, il joue le rôle de monodentate, comme dans l'ion $\{Co(NH_3)_5(C_2O_4H)\}^{2+}$ (187). Dans le second, il se comporte en bidentate. Cette forme est, de loin, la plus fréquemment rencontrée. Elle existe dans de très nombreux complexes comme

$\{Co(NH_3)_4(C_2O_4)\}ClO_4,H_2O$ (188), $(NH_4)_2\{VO(C_2O_4)_2(H_2O)\},H_2O$ (179) et $(NH_4)_3\{VO_2(C_2O_4)_2\},2H_2O$ (29).

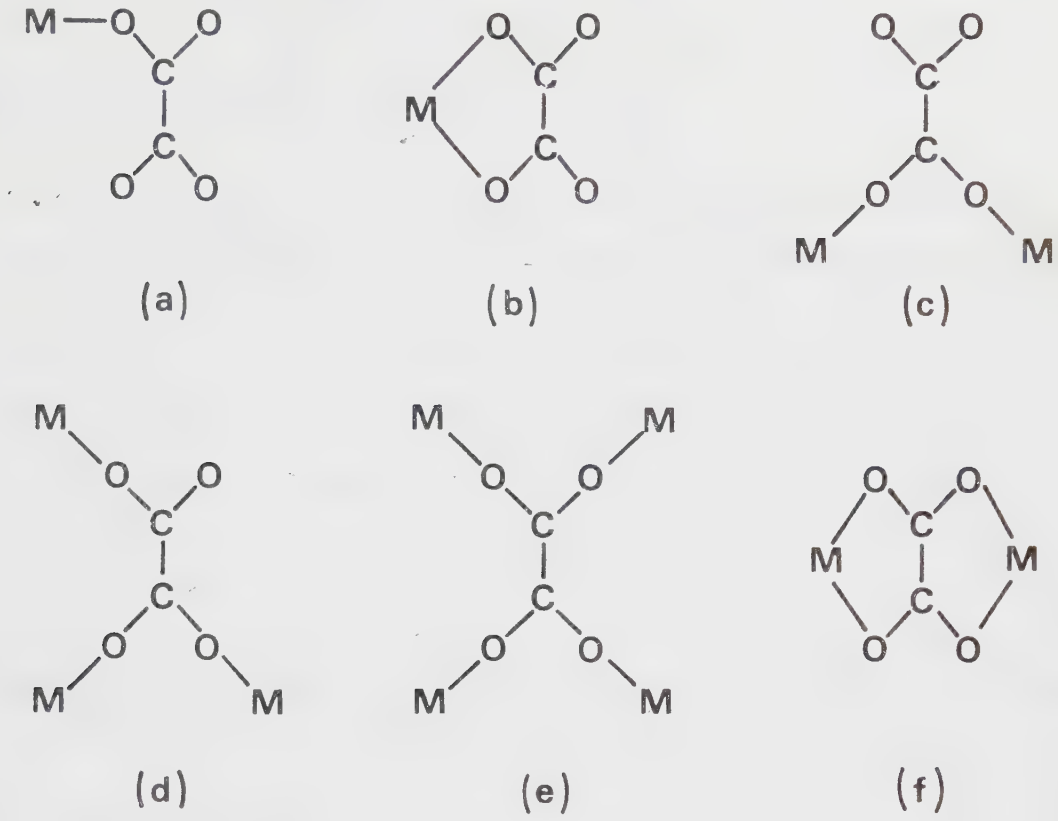


Figure 5 - Divers modes de coordination du groupement oxalate.

L'oxalate peut aussi servir de pont entre deux ou plusieurs ions métalliques. Diverses géométries ont été signalées par SCOTT et coll. (186) selon que deux, trois ou quatre des atomes d'oxygène participent aux liaisons (figures 5c,5d,5e). Une autre forme tétradentée, schématisée sur la figure 5f, a été mise en évidence par diffraction des rayons X, dans les complexes $\{py_4Ru(C_2O_4)Ru(py)_4\}(BF_4)_2$ (189) , $\{Fe(C_2O_4)(H_2O)_2\}$ (190), $\{(H_2O)_3(C_2O_4)Ti(C_2O_4)Ti(C_2O_4)(H_2O)_3\},4H_2O$ (191), $\{Cu(NH_3)(C_2O_4)\}$ (192) et $(Et_4N)_2\{Cl_4Sn(C_2O_4)SnCl_4\}$ (figure 6) (193).

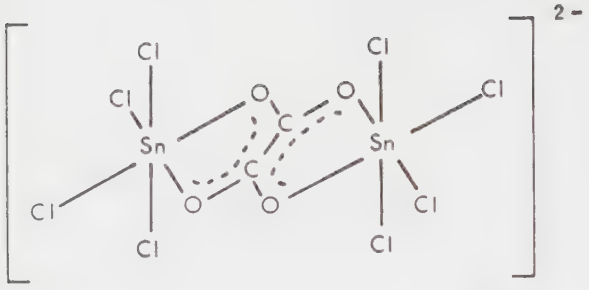


Figure 6 - Géométrie de l'anion $\{Sn_2Cl_8(C_2O_4)\}^{2-}$

Ce dernier composé a été synthétisé et étudié au laboratoire (194). Sa formation correspond à la condensation de deux ions $\{SnCl_6\}^{2-}$, l'oxalate se substituant à quatre coordinats "chloro"L'étain (IV) d'une part, le vanadium (IV) et le titane (IV) d'autre part, bien que possédant des chimies relativement différentes, conduisent parfois à des complexes de même type ; aussi nous a-t-il semblé intéressant d'analyser et de comparer leur comportement dans des dérivés homologues.

Dans le cas du vanadium (IV), nous avons choisi comme produit de départ les dérivés $M_2\{VOCl_4(H_2O)\}$ ($M = Et_4N$, Me_4N) (195) beaucoup plus stables que les hexachlorovanadates (IV) $M_2\{VCl_6\}$(196). L'action de l'acide oxalique en milieu organique nous a conduit à l'obtention de complexes bleus de stoechiométrie $M_2V_2O_2Cl_4(C_2O_4)(H_2O)_4$. De façon analogue, à partir de l'ion $\{TiF_5(H_2O)\}^-$, décrit au chapitre II, il nous a été possible de caractériser, à l'état solide et en solution, l'anion dimère $\{F_4Ti(C_2O_4)TiF_4\}^{2-}$. L'existence d'un rapport ion métallique/oxalate égal à deux laissant présager une forme pontée du groupe C_2O_4, les propriétés de ces dérivés seront discutées par rapport à celles du composé de l'étain (IV) précédemment cité.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Mesures conductimétriques

Les conductivités molaires des dérivés du vanadium, déterminées dans le nitrométhane à la concentration de 10^{-3}M, ont pour valeur 156 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour $M^I = Et_4N$ et 190 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour $M^I = Me_4N$. De même ordre de grandeur que pour le complexe stannique, (178 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$), elles se situent dans le domaine attendu pour un électrolyte 2:1 (de 160 à 200 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$) (197), et montrent que la mise en solution ne s'accompagne pas d'une rupture du pont oxalate. Il en est de même pour le dérivé du titane pour lequel cette mesure a été réalisée dans l'acétonitrile, solvant utilisé lors de l'étude RMN (^{19}F) (Λ = 240 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$).

2. Spectroscopie infrarouge

La comparaison des spectres infrarouges, dans le domaine 4000-200 cm^{-1}, des dérivés de l'oxovanadium (IV) avec ceux des complexes de l'étain (IV) et du titane (IV), fait apparaître une différence essentielle, à savoir la présence dans le premier cas d'absorptions supplémentaires attribuables à l'oxocation VO^{2+} et aux molécules d'eau (tableau VII et figure 7).

Comme pour les oxomalonato et oxomaléatocomplexes étudiés dans le paragraphe A, la vibration de valence vanadium-oxygène est dédoublée et la valeur de $\nu_{(VO)}$ suffisamment élevée pour exclure l'existence de chaînes vanadium-oxygène-vanadium.

Les absorptions correspondant à $\nu_{(OH)}$ et $\delta_{(HOH)}$ sont situées respectivement à 3350 et 1620-1630 cm^{-1}. Un large massif centré vers 630 cm^{-1} a été attribué à un mouvement de libration de la molécule d'eau (135).

Quant aux bandes assignables à l'oxalate, on constate immédiatement que leur nombre est restreint (tableau VIII). Cinq pics sont notés contre huit en général pour un groupe C_2O_4 bidenté ; par contre, la ressemblance avec le spectre d'un oxalate ionique est remarquable. Cette observation n'est pas surprenante et est à attribuer à la variation de symétrie : C_{2v} pour un

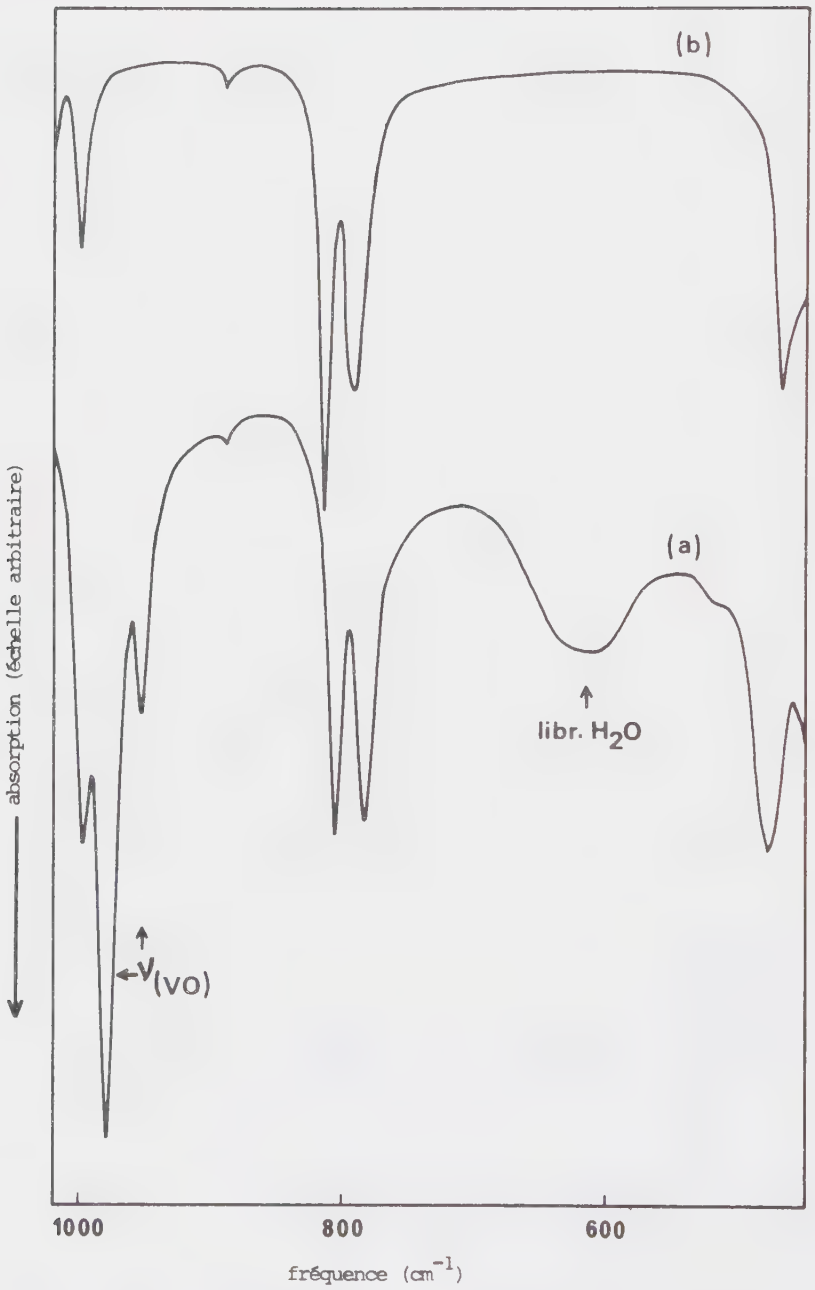


Figure 7 - Spectres infrarouges.

a : $(Et_4N)_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$

b : $(Et_4N)_2\{Sn_2Cl_8(C_2O_4)\}$

TABLEAU VII

POSITIONS (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DES FREQUENCES INFRAROUGES CARACTERISTIQUES DE LA PARTIE INORGANIQUE DES COMPLEXES.

attribution	B	C	D	attribution
$\nu_{(OH)}$	3350 large	3350 large		
$\delta_{(HOH)}$	1620 F	1630 ep.		
$\nu_{(VO)}$	978 TF 950 M	980 TF 949 M (?)	652 F 632 F	
libration H_2O	620 large	620 large	590 ep. 574 F	$\nu_{(TiF)}$
(?)	415 f	418 M	419 M	(?)
$\nu_{(VCl)}$ et $\delta_{(VO)}$	349 TF 301 f (?)	333 M 295 M	338 F	$\delta_{(TiF)}$
(?)	280 Mf		280 Mf	(?)
(?)	259 Mf	240 Mf	248 F	(?)
(?)	223 Mf			
(?)	210 Mf	210 f		

B = $(Et_4N)_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$.

C = $(Me_4N)_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$.

D = $(Et_4N)_2\{Ti_2F_8(C_2O_4)\}$.

TABLEAU VIII

POSITIONS (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DES FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN CARACTERISTIQUES DE L'OXALATE.

type	C_2O_4 ionique (α)		A		B	C	D	attribution (β)
	IR	*R*	*IR*	*R*	*IR*	*IR*	*IR*	
B_{1g}		1664		(a)				
B_{2u}	1590		1658 TF		1670 TF	1680 TF	1692 TF	$\nu_{as(CO)}$
A_g		1485		(b)				$\nu_{s(CO)}+\nu_{(CC)}$
B_{3u}	1311 1305		1347 M 1302 M		1347 M 1302 M	1343 M 1302 M	1351 M 1307 Mf	$\nu_{s(CO)}+\delta_{(OCO)}$
A_g		898		892				$\nu_{s(CO)}+\delta_{(OCO)}$
B_{3u}	770		815 F		805 F	810 F	811 F	$\delta_{(OCO)}+\nu_{(MO)}$
B_{1g}		545		524				$\nu_{(CC)}+\nu_{(MO)}$
B_{2u}	523		470 F		480 M	478 M	470 Mf	cycle+$\delta_{(OCO)}$
A_g		443		468				cycle+$\nu_{(MO)}$

(α) ref.(144) (β) ref.(210)

A = $(Et_4N)_2\{Sn_2Cl_8(C_2O_4)\}$.

B = $(Et_4N)_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$.

C = $(Me_4N)_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$.

D = $(Et_4N)_2\{Ti_2F_8(C_2O_4)\}$.

(a) Deux très faibles bandes apparaissent sur les spectres Raman dans la région 1600-1700 cm^{-1}.

(b) Entre 1400 et 1500 cm^{-1}, plusieurs pics dus à la présence du cation existent en Raman et il n'est pas possible d'attribuer avec certitude la vibration de type A.

coordinat C_2O_4 bidenté, D_{2h} ou proche de D_{2h} pour un ion C_2O_4 ou un coordinat tétradenté.

Comme dans le cas de l'oxalate ionique, il existe, en infrarouge, quatre zones d'absorption qui sont les suivantes :

- entre 1630 et 1690 cm^{-1} (bande large et intense de type B_{2u});
- entre 1300 et 1350 cm^{-1} (doublet d'intensité moyenne de type B_{2u}, mais dont les pics sont séparés d'environ 30 cm^{-1} contre 10 cm^{-1} pour un ion oxalate);
- entre 800 et 820 cm^{-1} (fort pic de type B_{2u});
- entre 460 et 480 cm^{-1} (absorption moyenne de type B_{2u}).

Ceci est en accord avec les valeurs notées par CURTIS (198) dans des complexes cationiques de type $\{Ni_2L_2(C_2O_4)\}(ClO_4)_2$ (L = bis-diamine ou tétramine) pour lesquels cet auteur signale en particulier, un doublet dans la région 1310-1360 cm^{-1}, doublet dont les pics sont distants en moyenne de 40 cm^{-1} environ. Cette indexation est corroborée par l'étude Raman du dérivé de l'étain (IV), pour lequel seules les absorptions correspondant à des vibrations de type "g" ont été pointées.

Dans le domaine des basses fréquences, les pics attribués à $\nu_{(VCl)}$ sont légèrement déplacés par rapport aux complexes $\{VOCl_2(phen)\}$ et $\{VOCl_2(bpy)\}$ (22) qui présentent une bande intense respectivement à 366 et 371 cm^{-1} et un pic faible vers 300 cm^{-1}.

3. Spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible des dérivés du vanadium (IV)

Comme pour les complexes de type $M_2^I\{VOCl_4(H_2O)\},xH_2O$ (195), les spectres sont relativement mal résolus. Ils présentent la même allure que ceux décrits dans la partie A, indiquant ainsi un entourage pyramide à base carrée ou pseudo-octaédrique. Nous notons une bande large et intense ayant son maximum vers 660 nm et qui représente en fait l'enveloppe des deux pics situés entre 500 et 800 nm ($^2B_2 \rightarrow {}^2E$ et $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$) et une absorption mal résolue vers 340 nm ($^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$).

4. Etude magnétique des complexes du vanadium (IV)

Pour les deux dérivés, le moment magnétique est de 1,69 MB. Cette valeur montre que les interactions spin-spin, possibles théoriquement par suite de la présence du pont oxalate, sont en fait très faibles ou inexistantes à la température ambiante.

5. Etude par RMN (^{19}F) du complexe $(Et_4N)_2\{Ti_2F_8(C_2O_4)\}$

En accord avec l'hypothèse d'une forme dimère avec un pont C_2O_4 tétradenté,pour laquelle existent deux types de fluor, le spectre RMN (^{19}F) du complexe en solution dans l'acétonitrile laisse apparaître deux massifs pointés respectivement à -137,5 et -203 ppm. La constante de couplage est de 39,5 ± 0,5 Hz (figure 8). Par comparaison aux attributions formulées dans le chapitre II, le signal le plus déplacé vers les champs faibles a été assigné aux ions "fluor" situés en *trans* des atomes d'oxygène. Sa position, remarquablement basse, (comparer au tableau IV du chapitre II), indique que le transfert p_π-d_π de chaque oxygène vers le titane est très faible, résultat logique car les électrons π du groupe C_2O_4 sont alors délocalisés sur quatre liaisons Ti-O. Notons que pour l'ion complexe $\{TiF_4(C_2O_4)\}^{2-}$, les signaux ont été relevés à des champs plus forts (- 100,7 et - 151,0 ppm) (199), ce qui confirme que le passage de l'oxalate de la forme bidentée à la forme tétradentée, qui ne s'accompagne pas de variation de la nature des atomes de la première sphère de coordination (quatre "fluor" et deux "oxygène" dans les deux cas), se traduit par une augmentation de la force des liaisons Ti-F et une diminution de la force des liaisons Ti-O. Le même phénomène a été mis en évidence lors de la détermination de la structure cristalline du composé $\{(H_2O)_3(C_2O_4)Ti(C_2O_4)Ti(C_2O_4)(H_2O)_3\},4H_2O$ (191). Les distances titane (III)-oxygène sont plus longues pour l'oxalate tétradenté (2,16 et 2,19Å) que pour l'oxalate bidenté (2,08 et 2,09 Å).

En solution dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde, le pont oxalate est rompu. Les spectres RMN (^{19}F) indiquent alors la formation de plusieurs espèces. Certaines de celles-ci ont pu être caractérisées, compte-tenu de la position et de la nature des signaux. Ainsi, $\{TiF_6\}^{2-}$, $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ et

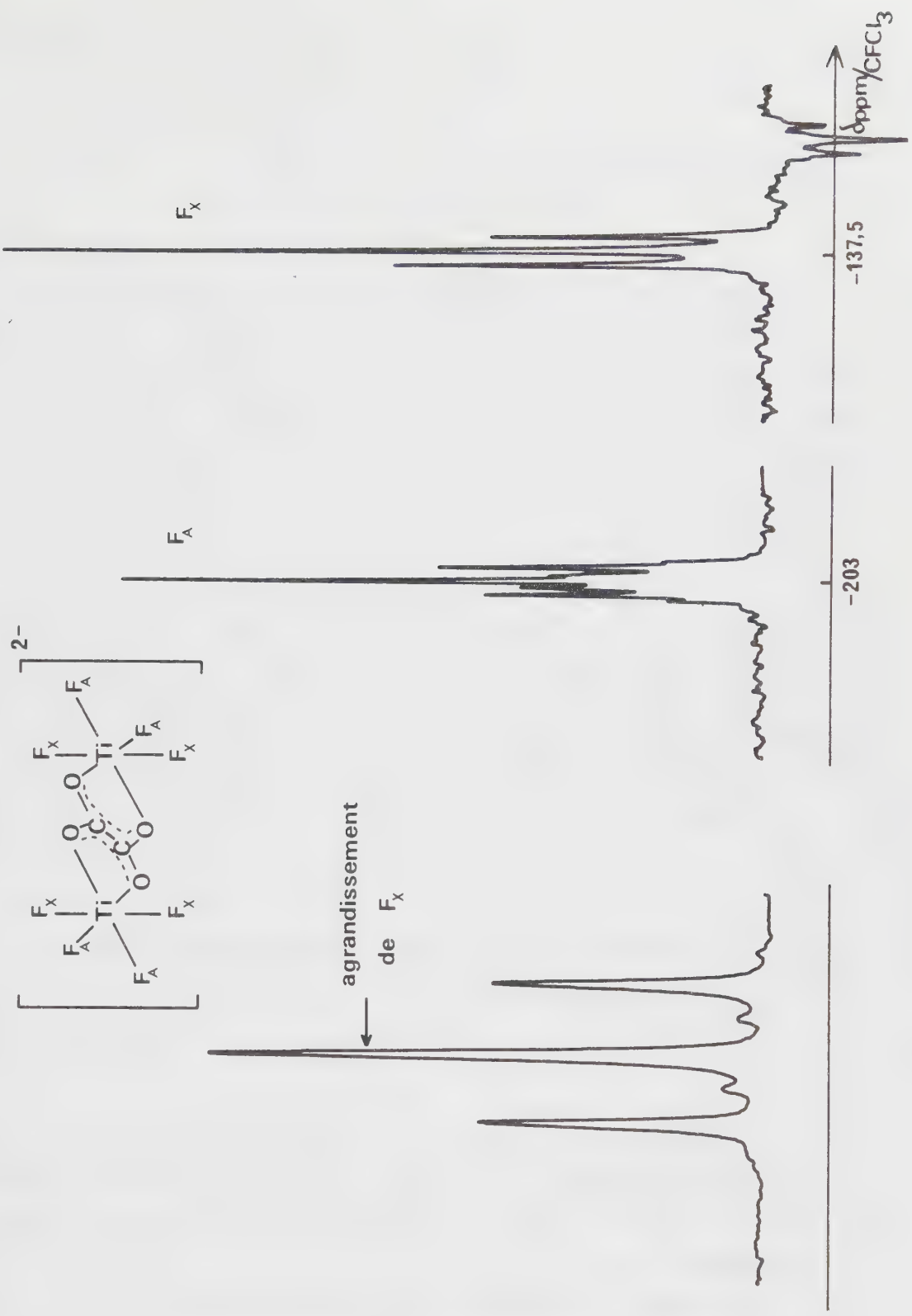


Figure 8 - Configuration et spectre RMN (^{19}F) du complexe $(Et_4N)_2\{Ti_2F_8(C_2O_4)\}$.

probablement $\{TiF_4(C_2O_4)\}^{2-}$ existent en milieu aqueux, et $\{TiF_4(dmso)_2\}$ dans le dmso.

6. Stéréochimie des complexes

Les analogies qui existent entre le complexe $(Et_4N)_2\{Sn_2Cl_8(C_2O_4)\}$ et ceux étudiés dans ce paragraphe indiquent une symétrie élevée de l'oxalate, correspondant à la forme tétradentée de ce groupement. L'ion métallique possède une coordinence pseudo-octaédrique (figure 8 pour le titane). Dans le cas du vanadium (IV), plusieurs configurations peuvent être envisagées (figure 9), la liaison faible en *trans* du VO pouvant être assurée soit par une molécule d'eau, soit par un oxygène de l'oxalate.

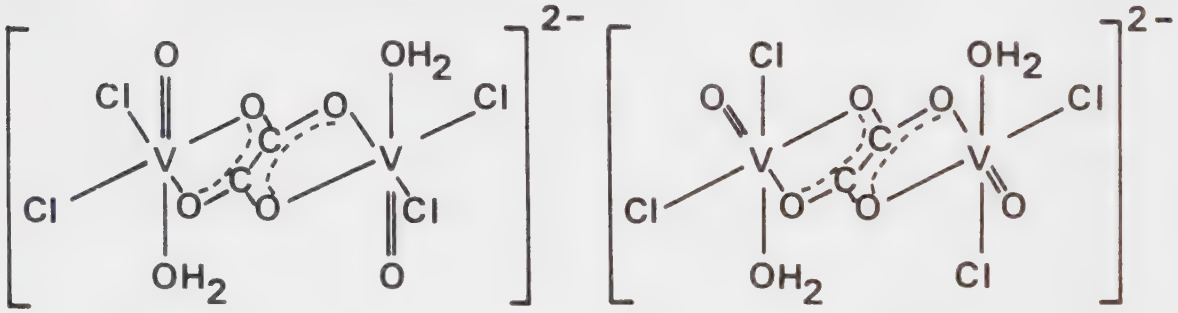


Figure 9 - Exemples de configurations possibles pour l'ion $\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\}^{2-}$.

En fait, et bien que ceci ne soit pas apparu au cours de notre étude, la présence du groupement VO^{2+} engendre vraisemblablement des différences assez nettes quant à la structure cristalline des composés, comme le montre le raisonnement suivant.

Connaissant la fréquence d'absorption infrarouge $\nu_{(VO)}$, il est possible d'évaluer approximativement la longueur de la liaison vanadium-oxygène par l'intermédiaire de la relation de BADGER (200) :

$$r_{MX} = \frac{(C_{ij})^{\frac{1}{3}}}{(k_{MX})^{\frac{1}{3}}} + d_{ij}$$

r_{MX} représente la distance M-X à l'équilibre.

k_{MX} est la constante de force de cette liaison, calculée à partir de la fréquence $\nu_{(MX)}$, par la formule de l'oscillateur harmonique. C_{ij} et d_{ij} sont des constantes, indiquées par BADGER (200), qui dépendent de la nature des atomes M et X; dans la cas présent, C_{ij} = 0,500 et d_{ij} = 1,06 Å.

Nous trouvons alors une liaison vanadium-oxygène de 1,62 Å, à laquelle la relation de SIEBERT (77) fait correspondre un ordre N = 1,86. Cette longueur est située dans le domaine habituel (1,57 et 1,68 Å). Elle est comparable à celle obtenue par diffraction X dans les dérivés $(NH_4)_2\{VO(C_2O_4)_2(H_2O\},2H_2O$ (1,61 Å) (179),$\{VOCl_2(tmu)_2\}$ (tmu : tétraméthyl-urée) (1,61 Å) (201), $\{VO(acac)_2\}$ (1,57 Å) (11) et $(NH_4)_2\{VO(NCS)_4(H_2O)\},2H_2O$ (1,62 Å) (202) par exemple. Un autre phénomène est apparu lors de la détermination de ces structures cristallines, à savoir le fait que le vanadium (IV) n'est pas situé dans le plan des quatre atomes donneurs mais à 0,4-0,5 Å hors de ce plan, vers l'oxygène qui lui est lié. Ceci a pour principale conséquence de favoriser la coordinence cinq ou tout au moins de rendre la sixième liaison très faible. A titre d'exemple, signalons que dans l'ion $\{VO(NCS)_4(H_2O)\}^{2-}$ (202), la distance V-H_2O est égale à 2,25 Å.

Ainsi, alors que pour l'étain (IV), l'octaèdre de coordination est peu déformé $\{Sn\text{-}Cl_{axial}$ = 2,38 Å; $Sn\text{-}Cl_{équat.}$ = 2,35 Å; Sn-O = 2,20 Å$\}$, il n'en est plus de même avec le vanadium (IV) par suite de la courte distance V-O.

De plus, les ions Sn(IV) sont pratiquement situés dans le plan formé par les quatre atomes d'oxygène du groupement C_2O_4. Dans les complexes du vanadium (IV) il est très vraisemblable que les ions métalliques soient hors de ce plan, à environ 0,4 à 0,5 Å, ce qui correspond à une déformation considérable. Un phénomène analogue, mais d'amplitude beaucoup moins grande, existe dans l'anion $\{Ru_2py_8(C_2O_4)\}^{2+}$ (189) où les deux ruthénium (II) sont de part et d'autre du plan de l'oxalate.

C. OXALATOVANADATE(IV)

INTRODUCTION

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré, qu'en milieu organique, le groupe $C_2O_4^{2-}$ réagissait avec les oxochlorovanadates(IV) pour donner des dérivés dimères avec un pont oxalate tétradentate. Nous nous sommes proposés, dans un second temps, d'étendre cette étude au milieu aqueux en faisant réagir l'ion oxalate et les mêmes composés en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide fluorhydrique. De manière générale, les produits obtenus par cette voie se sont révélés non homogènes, à l'exception de celui de formule brute $(pyH)\{VOF(C_2O_4)(H_2O)_2\}$, isolés sous forme de monocristaux. Ce sont les résultats relatifs à ce complexe que nous rapportons dans cette partie.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Conductivité

La conductivité équivalente Λ a été mesurée dans l'eau à la concentration $1{,}90\ 10^{-3}$M. La valeur trouvée ($\Lambda = 110\ \Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$) correspond à un électrolyte 1:1 (64) et indique que le fluor et l'oxalate interviennent en tant que coordinats.

2. Magnétisme et spectre dans l'ultraviolet et le visible

Le moment magnétique (1,70 M.B.) possède la valeur attendue pour un complexe du vanadium(IV). Le spectre électronique, bien résolu, laisse apparaître trois bandes, pointées à 870 nm ($^2B_2 \rightarrow {}^2E$), 612 nm ($^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$) et 330 nm ($^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$), dont la position s'accorde avec une coordinence pseudo-octaédrique ou pyramidale à base carrée (voir paragraphe A de ce chapitre).

Ces divers résultats permettent de retenir deux hypothèses principales quant à la géométrie de l'anion complexe. D'une part, celle d'une forme monomère avec un oxalate bidenté, la coordinence cinq ou six du vanadium étant alors complétée par l'oxygène du vanadyle, le fluor et une ou deux molécules d'eau (figures 10a et b). D'autre part, celle d'une forme polymère de type $\{VOF(C_2O_4)\}$, comparable à celle trouvée dans $\{Fe(C_2O_4)(H_2O)_2\}$ (190), où chaque oxalate joue le rôle de pont tétradenté entre deux ions Fe^{2+} (figure 10c). L'étude des absorptions infrarouges, en particulier celles dues au groupe C_2O_4, doit théoriquement permettre de choisir entre ces deux possibilités.

3. Spectroscopie infrarouge

Sur le spectre, les bandes d'absorption, nombreuses, semblent se chevaucher et plusieurs pics sont mal définis, rendant ainsi l'indexation délicate, en particulier au dessous de 600 cm^{-1}. Néanmoins, cette étude permet l'obtention de résultats intéressants qui ont été consignés dans le tableau IX.

La faible valeur de la fréquence ν_{OH} traduit la présence de molécules d'eau "non libres". Notons que les pics attendus vers 1600 cm^{-1} (δ_{HOH}) et 800 cm^{-1} (libr.$_{H_2O}$) sont masqués par des absorptions intenses du groupe C_2O_4 et du cation. Alors que la bande assignable à la vibration de valence $\nu_{(VO_t)}$ est facilement repérable, une ambiguité demeure au sujet de la vibration $\nu_{(VF)}$ à laquelle peut correspondre soit un pic d'intensité moyenne à 610 cm^{-1}, soit un pic de plus forte intensité à 518 cm^{-1}.

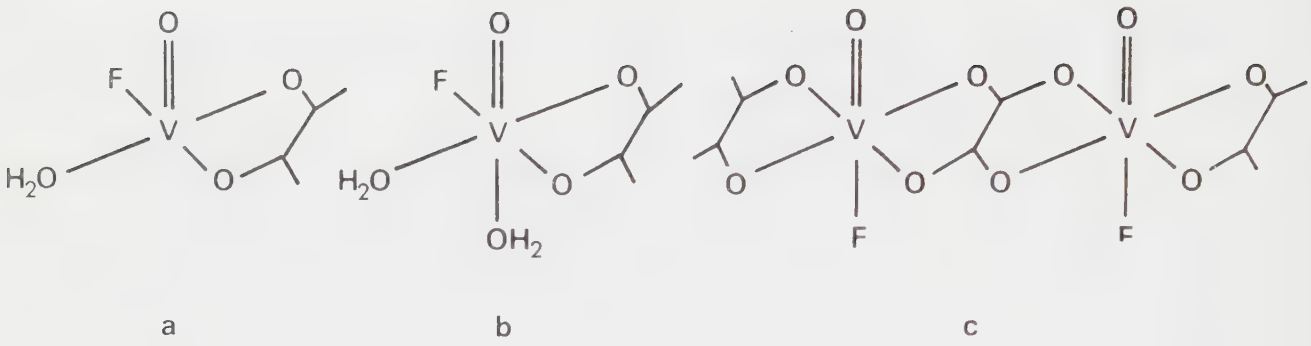


Figure 10 - Hypothèses pour la géométrie de l'anion complexe. (Dans chaque cas, plusieurs isomères sont possibles).

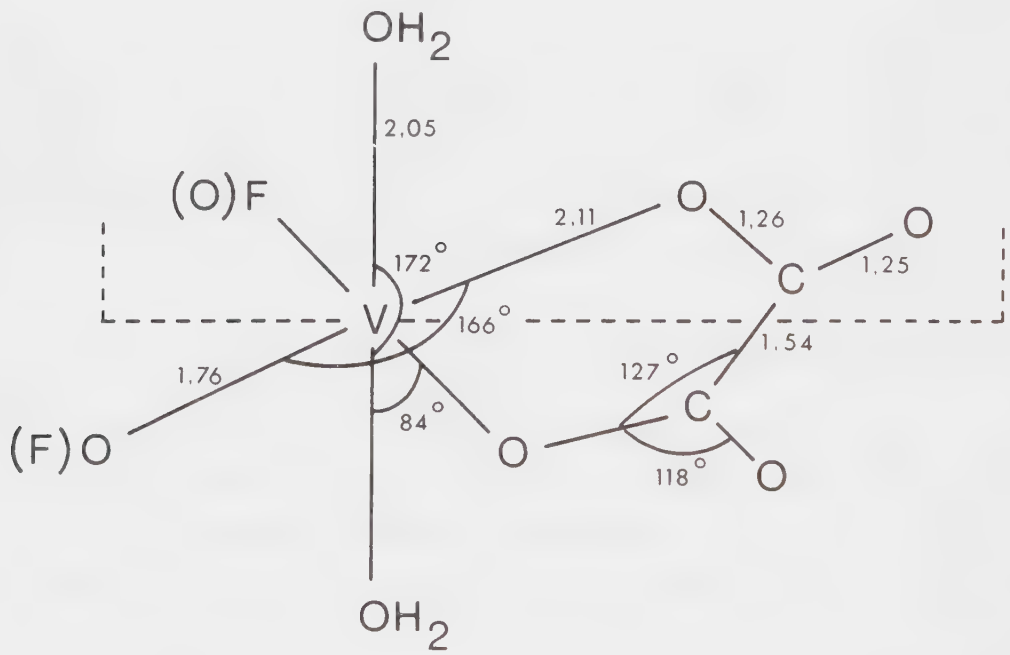


Figure 11 - Géométrie de l'anion $\{VOF(C_2O_4)(H_2O)_2\}^-$ déterminée par diffraction X. (Elle correspond à un des isomères de la figure 10b). Les distances sont données à ± 0,01 Å, les angles à ± 1°.

TABLEAU IX

POSITIONS (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DE CERTAINES FREQUENCES INFRAROUGES

	Attributions proposées	$K_3\{Al(C_2O_4)_3\},3H_2O$ (a)
3260 TF large	$\nu_{(OH)}$	
1660 TF large	$\nu_{s(CO)}$ et $\nu_{as(CO)}$	1722 1700 1683
1462 F	$\nu_{s(CO)} + \nu_{(CC)}$	1405
1356 F 1307 F	$\nu_{s(CO)} + \delta_{(OCO)}$	1292 1269
964 F 940 ép.	$\nu_{(VO_t)}$	
900 f	$\nu_{s(CO)} + \delta_{(OCO)}$ ou $(pyH)^+$	904
782 M	$\delta_{(OCO)} + \nu_{(VO_c)}$	820 803
610 Mf	$\nu_{(VF)}$ ou $\nu_{(VO_c)} + \nu_{(CC)}$	587
518 F	$\nu_{(VO_c)} + \nu_{(CC)}$ ou $\nu_{(VF)}$	
492 F ou 471 F	cycle + $\delta_{(OCO)}$	485
434 F	cycle + $\nu_{(VO_c)}$	436

O_t = oxygène du vanadyle

O_c = oxygène de l'oxalate

(a) voir réf.(210). L'oxalate se comporte en bidentate.

Quant aux vibrations du groupement oxalate, leur nombre et leur position semblent indiquer que ce ligand intervient sous la forme bidentée (110). Remarquons, en particulier, que la bande $\delta_{(OCO)}$ a été pointée à une fréquence inférieure à 800 cm^{-1}, ce qui n'a jamais été le cas pour un oxalate tétradenté (voir tableau VIII). Néanmoins, des doutes subsistent car l'assignement de certaines bandes demeure douteux du fait de la présence du cation pyridinium.

En résumé, compte-tenu des résultats de la spectroscopie infrarouge, la forme polymère avec des ponts C_2O_4 paraît peu probable mais seule la diffraction des rayons X peut permettre de réfuter, de manière absolue, une telle hypothèse.

4. Etude cristallographique

La maille cristalline monoclinique possède les caractéristiques suivantes :

$a = 11,38 \pm 0,04$ Å

$b = 15,10 \pm 0,04$ Å

$c = 7,25 \pm 0,03$ Å

$\beta = 121°56' \pm 8'$

$V = 1060 \pm 15$ $Å^3$

$d_{mes} = 1,77 \pm 0,03$ (flottation)

$Z = 4$

$d_{calc} = 1,82 \pm 0,03$

Les conditions de présence des tâches :

h k l : h + k = 2n

h o l : l = 2n (h = 2n)

o k o : (k = 2n)

sont en accord avec les groupes spatiaux Cc, à quatre positions générales, et $C_{2/c}$, à huit positions générales. La détermination de la structure cristalline de ce complexe, réalisée au laboratoire du Professeur EDWARDS (209) rend le second plus vraisemblable. Les faits principaux mis en évidence au cours de cette étude sont les suivants. L'anion et le cation admettent chacun un plan de symétrie. Le vanadium possède un entourage octaédrique déformé assuré par un atome de fluor et cinq atomes d'oxygène

dont deux proviennent du groupe oxalate et deux autres des molécules d'eau. L'oxygène du vanadyle O_t et le fluor sont répartis statistiquement, ce qui n'a pas permis une évaluation exacte des liaisons V-O et V-F. Les positions en *trans* de ces deux atomes sont occupées par l'oxalate et non par les molécules d'eau. Celles-ci, en *trans* l'une par rapport à l'autre, sont fortement liées à l'ion central. La longueur des liaisons V-H_2O (2,04 Å; H_2O en *cis* de O_t) est comparable à celle trouvée par FORM et RAPER (179) pour l'ion $\{VO(C_2O_4)_2(H_2O)\}^{2-}$ (2,05 Å; H_2O en *cis* de O_t) et bien inférieure à celle déterminée par HAZELL (202) pour l'ion $\{VO(NCS)_4(H_2O)\}^{2-}$ (2,25 Å; H_2O en *trans* de O_t).

CONCLUSION

Les coordinats malonate et maléate ont été fixés sur le cation vanadyle VO^{2+} dans des complexes moléculaires originaux. Comme pour les dérivés de l'oxalate précédemment connus, un entourage cinq en forme de pyramide à base carrée peut être retenu d'après les résultats des diverses mesures physiques. Dans le cas du malonatocomplexe avec la dipyridyle, une molécule d'eau est liée à l'ion métallique et lui confère un entourage pseudo-octaédrique.

Si aucune conclusion n'a pu être déduite quant aux pouvoirs donneurs relatifs de l'oxalate, du malonate et du maléate, il semble que, pour la série spectrochimique, l'ordre, en fonction de Δ, module du champ des coordinats, soit mal < malon $\sim$ ox. Ce classement nécessite cependant des confirmations qui pourront lui être apportées lors de l'étude d'autres séries de complexes.

La forme tétradentée de l'oxalate a été mise en évidence dans les dérivés $M_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$ et $(Et_4N)_2\{Ti_2F_8(C_2O_4)\}$. Il lui correspond une symétrie plus élevée que la forme bidentée, d'où un spectre infrarouge plus simple, se rapprochant de celui d'un C_2O_4 ionique. Le pont n'est pas détruit lors de la mise en solution dans le nitrométhane, et ne permet pas d'interaction spin-spin à la température ambiante. Comme dans l'anion $\{Sn_2Cl_8(C_2O_4)\}^{2-}$, les ions métalliques possèdent une coordinence pseudo-octaédrique. Dans le cas du vanadium (IV), celle-ci est vraisemblablement très déformée par suite de la présence du groupe vanadyle VO^{2+}.

Pour le complexe $(pyH)_2\{VOF(C_2O_4)(H_2O)_2\}$, synthétisé en milieu fluorhydrique, les résultats conductimétriques et spectroscopiques ne permettaient pas de choisir sans ambiguité entre une forme polymère avec C_2O_4 tétradenté et une forme monomère avec C_2O_4 bidenté. Cette dernière géométrie a été caractérisée lors d'une étude complète par diffraction X.

PARTIE EXPERIMENTALE

A. OXOMALONATO ET OXOMALEATOCOMPLEXES DU VANADIUM (IV)

1. Préparations et analyses

Solution de départ

Du sulfate d'oxovanadium (V) pentahydraté $VOSO_4,5H_2O$ (2,53g, 0,01 mole) est dissous dans un mélange d'eau (100 ml) et d'acétone (100 ml). L'addition d'ammoniaque concentrée (5 ml), lente et avec agitation, provoque la formation d'un précipité brun d'hydroxyde de vanadium (IV) $\{VO(OH)_2\}$, que l'on filtre et lave avec des petites quantités d'eau glacée.

L'hydroxyde ainsi obtenu est dissous soit dans une solution aqueuse d'acide malonique HOOC-CH_2-COOH (1,04 g, 0,01 mole) (solution A), soit dans une solution aqueuse d'acide maléique *cis* {HOOC-CH=CH-COOH} (1,16g, 0,01 Mole) (solution B). Avant son utilisation, la solution B a été légèrement chauffée, puis filtrée après refroidissement.

Oxomalonato(o-phénanthroline)vanadium (IV) à une molécule d'eau

$\{VO(C_3H_2O_4)(C_{12}H_8N_2)\},H_2O$

A la solution A, on ajoute de l'o-phénanthroline à une molécule d'eau $C_{12}H_8N_2,H_2O$ (1,98g, 0,01 mole) dissous dans de l'éthanol absolu (30 ml). La solution devient immédiatement plus foncée et on observe un début de précipitation. Après deux jours à basse température, on filtre le produit vert formé et on le lave avec de l'éther avant de le sécher sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

	C	H	N	V
Calc.% :	49,1	3,3	7,6	13,9
Tr.% :	49,6	3,4	7,5	13,8

Oxomalonato-aquo(2,2'dipyridyle)vanadium (IV) à une molécule d'eau

$\{VO(C_3H_2O_4)(H_2O)(C_{10}H_8N_2)\},H_2O$

A la solution A, on ajoute une solution de dipyridyle $C_{10}H_8N_2$ (1,56g, 0,01 mole) dissous au préalable dans de l'alcool absolu (30 ml). On chauffe la solution, puis on la porte à basse température. Après quelques jours, on filtre. On recueille sur le fritté un précipité vert clair bien cristallisé que l'on lave à l'alcool puis à l'éther. On le sèche sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	43,2	H	3,9	N	7,8	V	14,1
Tr.% :		43,6		4,5		7,7		14,2

Oxomaléato(o-phénanthroline)vanadium (IV) à trois molécules d'eau

$\{VO(C_4H_2O_4)(C_{12}H_8N_2)\},3H_2O$

On ajoute, à la solution B, une solution de coordinat (1,98g, 0,01 mole) dans de l'alcool absolu (30 ml). La solution, devenue immédiatement vert foncé, est chauffée légèrement. Par évaporation sous vide, on obtient un précipité vert mal cristallisé, qui est repris à reflux dans de l'éthanol absolu pendant deux jours. Par filtration, on sépare un produit vert clair qu'on lave à l'éther avant de le porter sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	46,2	H	3,9	N	6,7	V	12,3
Tr.% :		46,5		3,1		6,7		12,2

Oxomaléato(2,2'dipyridyle)vanadium (IV) à une molécule d'eau

$\{VO(C_4H_2O_4)(C_{10}H_8N_2)\},H_2O$

A la solution B, on ajoute une solution éthanolique (30 ml), de dipyridyle (1,56g, 0,01 mole). On chauffe légèrement puis on refroidit. Il apparaît un précipité vert qui est repris à reflux pendant un jour dans de l'alcool absolu, lavé à l'éther, et séché sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	47,4	H	3,4	N	7,9	V 14,4
Tr.% :		47,5		3,7		7,8	14,6

Oxomaléato-bis(oxyde de triphénylarsine)vanadium (IV) à deux molécules d'eau

$\{VO(C_4H_2O_4)\{(C_6H_5)_3AsO\}_2\},2H_2O$

Une solution éthanolique (30 ml) d'oxyde de triphénylarsine (3,22g, 0,02 mole) est ajoutée à la solution B. Un précipité vert clair apparaît immédiatement. Il est repris à reflux dans de l'alcool absolu pendant deux jours. Par filtration, on recueille un produit bleu clair séché à l'éther avant d'être porté sous vide (P_4O_{10}).

Analyses :

Calc.% :	C	55,8	H	4,2	As	17,4
Tr.% :		55,8		4,4		18,0

Oxo-oxalato(o-phénanthroline)vanadium (IV) $\{VO(C_2O_4)(C_{12}H_8N_2)\}$

et oxo-oxalato(2,2'dipyridyle)vanadium (IV) : $\{VO(C_2O_4)(C_{10}H_8N_2)\}$

Ces complexes ont été préparés par la méthode de DUTTA et GHOSH (203).

2. Propriétés physiques

Ces complexes se dissolvent faiblement dans l'éthanol et sont pratiquement insolubles dans l'acétonitrile, le nitrométhane et le nitrobenzène. Dans l'eau, la solubilité est grande et augmente de l'oxalate au malonate puis au maléate.

Très peu hygroscopiques, ils peuvent se conserver plusieurs semaines.

B. μ-OXALATOCOMPLEXES

1. Préparations et analyses

μ-oxalato-bis{oxodichloro-aquovanadate (IV)} de tétraéthylammonium à deux molécules d'eau : $\{(C_2H_5)_4N\}_2\{V_2O_2Cl_4(C_2O_4)(H_2O)_2\},2H_2O$

Le complexe $\{(C_2H_5)_4N\}\{VOCl_4\}$, synthétisé par la méthode de NICHOLLS et WILKINSON (204), est dissous dans l'acétonitrile. On ajoute, dans les proportions 1:1, une solution d'acide oxalique dans le même solvant. La solution vire lentement du brun au bleu et abandonne des cristaux bleus.

Analyses :

Calc.%	:	C	31,1	N	4,0	V	14,6	Cl	20,4	C_2O_4	12,6
Tr.%	:		31,1		4,3		14,7		20,2		13,6

μ-oxalato-bis{oxodichloro-aquovanadate (IV)}de tétraméthylammonium à deux molécules d'eau : $\{(CH_3)_4N\}_2\{V_2O_2Cl_4(C_2O_4)(H_2O)_2\},2H_2O$

On sature à 0°C, par passage de HCl gazeux, une solution d'hémipentoxyde de vanadium V_2O_5 (1,82g, 0,01 mole) dans de l'éthanol (50 ml) puis on ajoute ensuite du chlorure de tétraéthylammonium (2,18g, 0,02 mole)

dissous au préalable dans le minimum d'éthanol. Après filtration, la solution est mise à reflux pendant plusieurs heures, puis est ensuite de nouveau filtrée. L'addition d'une solution éthanolique (20 ml) d'acide oxalique (1,26g, 0,01 mole) provoque un léger changement de coloration. Cette solution laisse déposer lentement un précipité cristallin de couleur bleue.

Analyses :

Calc.% :	C	20,6	N	4,8	V	25,0	Cl	17,5	C_2O_4	15,1
Tr.% :		20,9		5,0		25,0		17,0		14,5

μ-oxalato-bis{tétrafluorotitanate (IV)} de tétraéthylammonium

$\{(C_2H_5)_4N\}_2\{Ti_2F_8(C_2O_4)\}$

On mélange, dans le rapport 2:1, des solutions éthanoliques concentrées du complexe $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$ et d'acide oxalique à deux molécules d'eau $H_2C_2O_4,2H_2O$. Une poudre blanche apparaît immédiatement. Elle est filtrée et lavée à l'éther.

Analyses :

Calc.% :	C	36,2	N	4,7	F	25,5
Tr.% :		36,2		4,7		24,7

2. Propriétés physiques

Les complexes ne sont pas déliquescents. Leur solubilité, grande dans l'eau, moyenne dans l'éthanol et le méthanol, devient très faible dans le nitrométhane.

C. OXALATOVANADATE (IV)

1. Préparation et analyses

Oxofluoro-oxalato-di-aquovanadate(IV) de pyridinium : $(C_5H_5NH)\{VOF(C_2O_4)(H_2O)_2\}$

De l'oxotétrachlorovanadate(IV) de pyridinium $(pyH)_2\{VOCl_4\},2H_2O$ (195) est dissous dans de l'acide fluorhydrique HF (40%). Après filtration, on ajoute de l'acide oxalique à deux molécules d'eau $H_2C_2O_4,2H_2O$, dans le rapport V/C_2O_4 égal à un. Après évaporation à l'air libre à température ambiante, un complexe bleu précipite. Il est recristallisé plusieurs fois dans de l'acide fluorhydrique.

Analyses :

Calc.% :	C	29,0	H	3,5	N	4,8	F	6,6
Tr.% :		29,0		3,5		5,0		6,9

Remarque : L'addition d'acide oxalique dans le rapport V/C_2O_4 égal à deux conduit au même dérivé.

2. Propriétés physiques

Ce composé est stable à l'air ambiant. Il est facilement soluble dans l'eau, où il donne une solution bleue, et moyennement dans le diméthylsulfoxyde. Il est pratiquement insoluble dans les solvants organiques usuels.

ANALYSES ET APPAREILLAGE

I. ANALYSES

VANADIUM(V) et (IV)

Dans les oxofluorocomplexes, le vanadium(V) a été réduit, en milieu acide, par le sel de Mohr (205). Pour les dérivés du vanadyle, le même processus a pu être suivi, le vanadium étant oxydé au degré cinq par une calcination préalable à 450-550°C.

TITANE(IV)

Il a été déterminé soit par calcination à l'état de TiO_2 (205), soit par microanalyse.

OXYGENE PEROXYDE

Deux méthodes ont été adoptées. La première consistait à oxyder l'ion O_2^{2-} par addition d'ion permanganate (205). Pour la seconde, après avoir ajouté, à la solution acide de départ, de l'iodure de potassium, on titrait l'iode formé par addition de thiosulfate en présence d'empois d'amidon (206).

OXALATE

Son pourcentage a pu être calculé par un dosage manganimétrique, après une correction due à la coexistence du vanadium(IV), oxydé dans les conditions opératoires (205).

AUTRES ELEMENTS

Les dosages concernant le fluor, le carbone, l'azote, l'hydrogène, le soufre, l'arsenic et le phosphore ont été réalisés par microanalyse soit à Thiais (Centre du C.N.R.S.), soit à Montpellier (service de ENSCM), soit à Caen (service de ENSCC).

II. APPAREILLAGE

MESURES DE CONDUCTIVITE

Elles ont été réalisées avec un appareil TACUSSEL CD 6 AB. La constante de la cellule a été calculée d'après des mesures effectuées sur des solutions titrées de chlorure de potassium. Les conductivités spécifiques des solvants utilisés (eau $\sim 5.10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$, acétonitrile $\sim 10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$, nitrométhane $\sim 3.10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$) sont en accord avec les valeurs citées dans d'autres publications (64 et 65).

SPECTRES INFRAROUGES

Ils ont été enregistrés sur des appareils BECKMAN IR8 ou IR9 et PERKIN ELMER 225. L'échantillon était placé en suspension dans du nujol ou dispersé dans une pastille de bromure de potassium (concentration habituelle égale à 1%). Dans le domaine 200-2000 cm^{-1}, la précision peut être évaluée à $\pm$ 3 cm^{-1}, sauf dans le cas des bandes larges, notées $\sim$ ou "large" dans le texte.

SPECTRES DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE

Les spectres électroniques ont été réalisés sur un spectrophotomètre BECKMAN de type DK 2A. Des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur étaient utilisées pour les mesures en solution. La position des pics (autres que les épaulements) est donnée à $\pm$ 3 nm.

MESURES DE SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES

Elles ont été effectuées, à la température ambiante, sur une balance de GOUY montée au laboratoire. L'appareillage a été étalonné par des mesures avec le complexe $HgCo(NCS)_4$. Les moments magnétiques ont été calculés à partir de la loi de CURIE. Les valeurs des corrections de magnétisme sont celles indiquées par LEWIS et coll. (207) et SELWOOD (208). Selon les complexes, l'erreur sur le moment varie de ± 0,05 à ± 0,1 M.B.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

L'appareil, de type JEOL C60 HL, était équipé d'un dispositif permettant de faire varier la température. Les spectres R.M.N. (^1H) ont été enregistrés à 60 MHz en prenant comme référence interne du tétraméthylsilane (TMS), ceux de R.M.N. (^{19}F) à 56,4 MHz, la référence externe étant alors de l'acide trifluoroacétique ou du trichlorofluorométhane. La précision sur les déplacements chimiques est de ± 1 à ± 4 ppm pour les "fluor" des entités $\{TiF_4(BB)\}^-$, $\{TiF_5L\}^-$, $\{TiF_4L_2\}$ et $\{Ti_2F_8(C_2O_4)\}^{2-}$; de ± 0,1 ppm pour les "fluor" des CF_3; de ± 0,02 ppm pour le proton. L'écart $\nu_A-\nu_B$ entre les deux quadruplets des ions $\{TiF_4(BB)\}^-$ (chapitre II) est donné à ± 0,3 ppm.

MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

Des chambres de DEBYE-SCHERRER (marque PHILIPS 360 mm de circonférence), de WEISSENBERG (marque NONIUS, 180 mm de circonférence) et de BUERGER (marque NONIUS) ont été utilisées. A l'anticathode en cuivre ($\lambda \sim 1,54$Å) était associé un filtre de nickel. Selon la position et l'intensité de la raie correspondante, les distances réticulaires, obtenues à partir des clichés de DEBYE-SCHERRER sont données avec une précision qui varie de ± 0,01 Å à ± 0,05 Å.

Les densités ont été mesurées soit par pycnométrie dans le benzène, soit par flottation dans des mélanges cyclohexane-bromoforme.

Les techniques utilisées pour la détermination des structures seront décrites dans des publications (209).

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, au comportement stéréochimique du titane(IV), du vanadium(IV) et (V) dans des nouveaux complexes présentant une coordination originale de l'ion métallique. Dans ce but, les dérivés ont été analysés à l'état solide par spectroscopies infrarouge, Raman, ultraviolette et visible, mesures de susceptibilités magnétiques, diffraction X, et en solution, par conductivité et résonances magnétiques nucléaires (^{1}H) et (^{19}F).

Dans les deux premiers chapitres, nous avons comparé le titane(IV) et le vanadium(V). Ce rapprochement, assez inusité, a été rendu possible par la substitution d'un fluor du groupement TiF_4 par un oxygène, les deux entités TiF_4 et VOF_3 étant isoélectroniques.

Les ions fluorures et les coordinats organiques se lient aux deux oxocations du vanadium(V), VO^{3+} et VO_2^+, pour former des oxofluoro-complexes moléculaires de formule globale $\{VOF_3(AA)\}$, $\{VOF_3L_2\}$ et $\{VO_2F(AA)\}$ (AA = phen, $bpyO_2$, picO, pyO). Dans les dérivés oxotrifluoro, l'ion métallique possède un entourage monomère pseudo-octaédrique, analogue à celui rencontré dans ceux de type $\{TiF_4(AA)\}$ et $\{VOCl_3(AA)\}$. Deux configurations sont envisageables par suite de la présence de l'atome d'oxygène. La considération des transferts p_π-d_π rend plus vraisemblable celle où un des atomes coordinateurs du ligand organique se situe en *trans* de l'oxygène.

Deux formes de $\{VO_2F(bpy)\}$ ont été décrites. Elles sont différenciables par leur diagramme de DEBYE-SCHERRER, mais ont des spectres infrarouges voisins. La structure cristalline de la variété A a été déterminée par diffraction X (au laboratoire du Professeur EDWARDS).

Elle révèle un entourage cinq en forme de pyramide à base carrée et un groupement *cis* VO_2: un atome d'oxygène fixé sur un autre vanadium(V) vient compléter l'entourage de telle sorte qu'entre deux unités monomères existe un pont V$\overset{O}{\underset{O}{\diagup\diagdown}}$V très dissymétrique (V = O = 1,69 Å; V...O = 2,35 Å). Une stéréochimie proche de celle-ci paraît vraisemblable pour la forme B. Le spectre infrarouge de $\{VO_2F(phen)\}$ présente, dans le domaine 800-1000 cm^{-1}, des absorptions plus nombreuses attribuables à la partie inorganique. Il est possible que ce phénomène provienne de la coexistence de plusieurs variétés.

Nous avons ensuite analysé le comportement des métaux voisins dans la classification périodique : titane, chrome et niobium.

Avec le titane(IV), il se forme, à partir des solutions fluorhydriques, non pas des dérivés oxodifluoro mais les tétrafluoro, $\{TiF_4L_2\}$ et $\{TiF_4(AA)\}$, déjà préparés dans les solvants organiques.

Dans l'acétonitrile, l'ion $\{CrO_3F\}^-$ s'est révélé inerte vis-à-vis des divers ligands étudiés (phen, bpy, py, dmso) confirmant ainsi, qu'avec le chrome(VI), le passage de la coordinence tétraédrique à une coordinence supérieure est difficilement réalisable.

Dans le cas du niobium(V), nous avons rencontré deux types de complexation. Un entourage pseudo-octaédrique et monomère analogue à celui décrit pour $\{VOF_3L_2\}$ a été retenu pour les oxotrifluoroniobium(V) $\{NbOF_3L_2\}$ (L = dmso, ϕ_3PO, ϕ_3AsO). Pour le dérivé avec l'acétylacétone, de stoechiométrie $NbOF_2(acac)$, les propriétés spectroscopiques laissent présager l'existence d'une forme dinucléaire avec les atomes d'oxygène fixés sur le niobium(V) en positions pontées.

Lors de l'addition du fluorure correspondant à une solution fluorhydrique de TiO_2, le cation tétraéthylammonium ne provoque pas la précipitation de l'hexafluorotitanate(IV) $(Et_4N)_2\{TiF_6\}$ mais celle de l'aquopentafluorotitanate(IV) $(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$. A notre connaissance, c'est la première fois que cet anion, déjà mis en évidence en solution, apparaît à l'état solide. Les β-dicétones réagissent sur ce dérivé et sur son homologue du vanadium(V), $(Et_4N)\{VOF_4(H_2O)\}$, pour former les complexes $(Et_4N)\{TiF_4(BB)\}$ et $(Et_4N)\{VOF_3(BB)\}$, où le groupe organique intervient en tant que coordinat bidenté porteur d'une charge négative.

Avec le titane(IV), les spectres R.M.N. (^{19}F) présentent des allures différentes selon que l'ion β-dicétonate est symétrique ou non. Dans le premier cas, l'entité TiF_4 se manifeste par deux triplets d'égales intensité, tandis que dans le second, les deux ions fluor situés en *trans* des atomes d'oxygène ($F_{trans/O}$) n'étant plus équivalents, le spectre est de type A_2XY, la partie A_2 apparaissant vers les champs forts. Ces positions relatives s'expliquent à partir de la notion de transfert p_π-d_π. En effet, pour une orbitale "d" donnée du cation métallique, $F_{trans/O}$ est en concurrence avec un oxygène, alors que $F_{cis/O}$ est en concurrence avec un autre fluor. L'oxygène du coordinat étant moins donneur que le fluor, $F_{trans/O}$ peut provoquer vers le titane(IV) un transfert p_π-d_π plus important et le signal qui lui correspond est déplacé vers les champs faibles. La présence, dans le cas du vanadium(V), d'un oxygène et de trois "fluor" rend possible la coexistence d'isomères pour les dérivés $(Et_4N)\{VOF_3(BB)\}$. Deux de ceux-ci ont été détectés lors de l'analyse des pics R.M.N. (^{19}F) spécifiques du groupe CF_3 de la benzoyltrifluoroacétone.

La molécule d'eau de l'ion $\{TiF_5(H_2O)\}^-$ peut être remplacée par des molécules monodentées à"oxygène" coordinateur (pyO, picO, lutO, dmso, ϕ_3AsO). Cette substitution est facilement réalisable en solution mais à l'état solide nous avons précipité des mélanges $\{TiF_5L\}^-$ - $\{TiF_6\}^{2-}$ ou $\{TiF_5L\}^-$ - $\{TiF_4L_2\}$. Seul le dérivé $(Et_4N)\{TiF_5(pyO)\}$ a été obtenu pur.

Nous nous sommes intéressés ensuite à des peroxocomplexes du titane(IV). La coexistence des coordinats fluoro et peroxo a été mise en évidence, pour la première fois semble-t-il, dans des complexes moléculaires de formule $\{Ti(O\text{-}O)F_2(H_2O)(AA)\}$ (AA = phen, bpy). La présence, sur les spectres infrarouges, des absorptions caractéristiques de l'eau coordinée nous a permis de proposer, pour ces composés, une coordinence égale à sept, comme celle rencontrée dans l'ion $\{Ti(O\text{-}O)F_5\}^{3-}$. A partir de solutions contenant le groupe sulfate, nous avons isolé des dérivés de type $\{Ti(O\text{-}O)(SO_4)(H_2O)(AA)\}$ et $\{Ti(O\text{-}O)(SO_4)(picO)_3\},3H_2O$ (AA = phen, bpy). Les absorptions infrarouges attribuables au sulfate sont telles qu'une symétrie C_{2v} de ce groupement peut être retenue. L'entourage sept de l'ion métallique est assuré par un peroxo et un sulfate bidentés,

et les trois coordinats organiques dans le complexe avec l'oxyde de picoline. Avec l'o-phénanthroline et la dipyridyle, un doute subsiste car la liaison Ti-H_2O semble très faible.

Par une étude R.M.N. (^{19}F) des solutions peroxydées de TiF_4, nous avons mis en évidence des espèces fluorées supplémentaires, par rapport à celles existant dans les solutions aqueuses, mais nous n'avons pas pu déterminer leur nature par suite de conditions défavorables.

Nous avons consacré le chapitre IV à l'étude de dérivés de titane(IV) avec le groupe NCS. Par addition de thiocyanate de tétraéthylammonium Et_4N NCS ou de ligand organique (AA = bpy; L = ϕ_3PO, ϕ_3AsO) à des solutions alcooliques de $\{Ti(NCS)_4\}$, nous avons obtenu les composés $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$, $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(AA)\}$ et $\{Ti(NCS)_3(OR)L_2\}$. Le ligand alkoxo a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et R.M.N. Dans tous les cas, nous avons retenu pour l'ion métallique central une forme monomère avec un entourage pseudo-octaédrique. La recristallisation de $(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$ dans l'acétonitrile conduit à un oxocomplexe de formule $(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$. Avec l'acétylacétone et le dibenzoylméthane, les produits formés admettent pour formule $\{Ti_2O(NCS)_2(acac)_4\}$ et $\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet. Nous avons montré que l'acétone, mise en évidence lors d'études infrarouge et R.M.N., jouait le rôle de solvant de cristallisation. Pour les trois derniers complexes cités, la position de la bande de vibration $\nu_{(TiO)}$ laisse présager l'existence de polymères avec des atomes d'oxygène en positions pontées et une coordination pseudo-octaédrique du titane(IV) semble encore probable. Plusieurs composés ont été précipités sous forme monocristalline et leur groupe spatial a été déterminé.

Dans un dernier chapitre, nous avons analysé les comportements des cations vanadyle VO^{2+} et Ti(IV) vis-à-vis de certains ligands à atomes d'oxygène coordinateurs. Avec les groupements malonate $(OOC-CH_2-COO)^{2-}$ et maléate $(OOC-CH=CH-COO)^{2-}$, l'oxovanadium(IV) donne des complexes analogues à ceux précédemment connus avec l'oxalate $(OOC-COO)^{2-}$. De type $\{VO(CC)(AA)\},mH_2O$ (CC=ox, malon, mal; AA= phen, bpy), ils possèdent une géométrie pyramidale à base carrée, comme de très nombreux autres dérivés de l'ion VO^{2+}.

Dans le composé $\{VO(malon)(H_2O)(bpy)\},H_2O$, une molécule d'eau est liée, vraisemblablement en *trans* de l'oxygène du vanadyle, assurant ainsi à l'ion central un entourage pseudo-octaédrique. Les spectres dans l'ultraviolet et le visible ont été assignés à partir du diagramme d'orbitales moléculaires proposé par BALLHAUSEN et GRAY pour l'ion $\{VO(H_2O)_5\}^{2+}$. Ils permettent de classer les trois coordinats dans la série spectrochimique. Par ordre croissant de Δ , module du champ des coordinats, nous trouvons maléate < malonate ∿ oxalate. De plus, la facilité d'obtention des composés et leur stabilité en solution aqueuse varient dans le même sens que Δ .

Par action, en milieu organique, de l'acide oxalique sur les oxotétrachlorovanadates(IV) $M_2\{VOCl_4\}$ et sur le pentafluoro-aquotitanate(IV) $M\{TiF_5(H_2O)\}$, nous avons synthétisé les complexes $M_2\{V_2O_2Cl_4(C_2O_4)(H_2O)_2\},2H_2O$ et $M_2\{Ti_2F_8(C_2O_4)\}$. Leurs propriétés sont comparables à celle du dérivé $(Et_4N)_2\{SnCl_8(C_2O_4)\}$ pour lequel une étude cristallographique complète a démontré l'existence du groupe C_2O_4 sous forme tétradentée. Une réaction analogue, mais réalisée en milieu acide fluorhydrique, provoque la précipitation du composé $(pyH)_2\{VOF(C_2O_4)(H_2O)_2\}$. Ce produit a été caractérisé par ses propriétés magnétiques et spectrales, dans l'infrarouge, l'ultraviolet et le visible. Son étude par diffraction X a été réalisée au laboratoire du Professeur EDWARDS. Elle a fait apparaître une forme monomène avec un entourage pseudo-octaédrique du vanadium(IV) assuré par l'oxygène du vanadyle, le fluor, les deux molécules d'eau et l'oxalate sous forme bidentée.

Pour chaque complexe, la stéréochimie proposée (tableau I) est celle qui paraît la plus vraisemblable compte-tenu des résultats des diverses méthodes physiques. Il faut cependant noter que selon les cas, quasi-insolubilité ou configuration électronique en d^o par exemple, certaines d'entre elles n'apportent que peu de renseignements et qu'en définitive, seule la diffraction des rayons X pourrait donner un résultat absolu. Elle permettrait en outre d'expliquer un certain nombre de phénomènes annexes sur lesquels nous possédons à l'heure actuelle peu de données, comme le rôle joué par les molécules d'eau par exemple.

TABLEAU I

RESUME DES STEREOCHIMIES PROPOSEES POUR LES COMPLEXES ETUDIES DANS CE TRAVAIL

Complexe	Polymérisation	Coord.	Géométrie proposée
$\{VO_2F(bpy)\}$ (formes A et B)	monomère	5	pyr.base carrée
$\{VO_2F(phen)\}$	monomère	5	pyr.base carrée
$\{VOF_3(phen)\}$	monomère	6	octaèdre
$\{VOF_3(bpyO_2)\}$	monomère	6	octaèdre
$\{VOF_3(pyO)_2\}$	monomère	6	octaèdre
$\{VOF_3(picO)_2\}$,HF	monomère	6	octaèdre
$\{NbOF_3(dmso)_2\}$	monomère	6	octaèdre
$\{NbOF_3(\phi_3PO)_2\}$	monomère	6	octaèdre
$\{NbOF_3(\phi_3AsO)_2\}$	monomère	6	octaèdre
$\{NbOF_2(acac)\}_2$	dimère (2 ponts O)	6	octaèdre
$(Et_4N)\{TiF_5(H_2O)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{VOF_4(H_2O)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{TiF_4(dbm)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{TiF_4(acac)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{TiF_4(btfa)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{TiF_4(ttfa)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{TiF_4(bzac)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{VOF_3(dbm)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{VOF_3(btfa)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)\{TiF_5(pyO)\}$	monomère	6	octaèdre
$\{Ti(O\text{-}O)F_2(H_2O)(phen)\}$	monomère	7	bipyr.pentagonale
$\{Ti(O\text{-}O)F_2(H_2O)(bpy)\}$	monomère	7	bipyr.pentagonale
$\{Ti(O\text{-}O)(SO_4)(H_2O)(phen)\}$	monomère	7	bipyr.pentagonale
$\{Ti(O\text{-}O)(SO_4)(H_2O)(bpy)\}$	monomère	7	bipyr.pentagonale
$\{Ti(O\text{-}O)(SO_4)(picO)_3\},3H_2O$	monomère	7	bipyr.pentagonale
$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_6\}$	monomère	6	octaèdre
$(Me_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OMe)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OMe)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OEt)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)_2\{Ti(NCS)_5(OBut)\}$	monomère	6	octaèdre
$(Et_4N)_2\{TiO(NCS)_4\}$	polymère (pont O)	6	octaèdre
$\{Ti(NCS)_2(OMe)_2(bpy)\}$	monomère	6	octaèdre

TABLEAU I (suite)

$\{Ti(NCS)_2(OEt)_2(bpy)\}$	monomère	6	octaèdre
$\{Ti(NCS)_2(OPr)_2(bpy)\}$	monomère	6	octaèdre
$\{Ti(NCS)_2(OBut)_2(bpy)\}$	monomère	6	octaèdre
$\{Ti(NCS)_3(OMe)(\phi_3PO)_2\}$	monomère	6	octaèdre
$\{Ti(NCS)_3(OMe)(\phi_3AsO)_2\}$	monomère	6	octaèdre
$\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3PO)_2\}$	monomère	6	octaèdre
$\{Ti(NCS)_3(OEt)(\phi_3AsO)_2\}$	monomère	6	octaèdre
$\{Ti_2O(NCS)_2(acac)_4\}$	dimère (un pont O)	6	octaèdre
$\{Ti_2O(NCS)_2(dbm)_4\}$,1,2 acet	dimère (un pont O)	6	octaèdre
$\{VO(malon)(phen)\},H_2O$	monomère	5	pyr.base carrée
$\{VO(mal)(phen)\},3H_2O$	monomère	5	pyr.base carrée
$\{VO(malon)(H_2O)(bpy)\},H_2O$	monomère	6	octaèdre
$\{VO(mal)(bpy)\},H_2O$	monomère	5	pyr.base carrée
$\{VO(mal)(\phi_3AsO)_2\},2H_2O$	monomère	5	pyr.base carrée
$(Me_4N)_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$	dimère(un pont C_2O_4)	6	octaèdre
$(Et_4N)_2\{V_2O_2Cl_4(H_2O)_2(C_2O_4)\},2H_2O$	dimère(un pont C_2O_4)	6	octaèdre
$(pyH)\{VOF(C_2O_4)(H_2O)_2\}$	monomère	6	octaèdre

BIBLIOGRAPHIE

1. R.D. SHANNON et C.C. PREWITT, Acta Cryst.,1969,B25,925.
2. F. BASOLO et R.G. PEARSON, "Mechanisms of Inorganic Reactions", J.Wiley and Sons,Inc., New-York,1968,2e édition.
3. R.G. PEARSON, J.Amer.Chem.Soc.,1963,85,3533.
4. G. SCHWARZENBACH,"Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", 1961,3,257.
5. S. ARHLAND, Struct.Bond.,1968,5,118.
6. J.A. CONNOR et E.A.V. EBSWORTH,"Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry",1964,6,279.
7. R.J.H. CLARK, "The Chemistry of Titanium and Vanadium", Elsevier Publishing Company, Amsterdam,1968,1e édition.
8. Y. MORINO et H. UEHARA, J.Chem.Phys.,1966,45,4543.
9. H.J. EMELEUS et G.S. RAO, J.Chem.Soc.,1958,p.4245.
10. E.L. MUETTERTIES, J.Amer.Chem.Soc.,1960,82,1082.
11. R.P. DODGE, D.H. TEMPLETON et A. ZALKIN, J.Chem.Phys.,1961,35,55.
12. J. SELBIN, J.Chem.Educ.,1964,41,86.
13. M. COX, J. LEWIS et R.S. NYHOLM, J.Chem.Soc.,1965,p.2840.
14. I.R. BEATTIE et V. FAWCETT, J.Chem.Soc.(A),1967,p.1583.
15. D.C. BRADLEY et M.L. MEHTA, Canad.J.Chem.,1962,40,1183.
16. R. MASTHOFF, H. KÖHLER, H. BÖHLAND et F. SCHMEIL, Z.Chem.,1965,5,122.
17. J.A. IBERS, Nature,1963,197,686.
18. R.J.H. CLARK, D.L. KEPERT, J. LEWIS et R.S. NYHOLM, J.Chem.Soc.,1965,p.2865.
19. J. SELBIN, Chem.Rev.,1965,65,153.
20. J. SELBIN, Coord.Chem.Rev.,1966,1,293.
21. J. SELBIN, L.H. HOLMES Jr. et S.P. McGLYNN, J.Inorg.Nucl.Chem.,1963,25,1359.
22. R.J.H. CLARK, J.Chem.Soc.,1963,p.1377.
23. M. MATHEW, A.J. CARTY et G.J. PALENIK, J.Amer.Chem.Soc.,1970,92,3197.
24. G. LUNDGREN, Svensk Kem.Tidskr.,1959,71,200.

25. Y.Y. KHARITONOV et Y.A. BUSLAEV, Izv.Akad.Nauk SSSR,Otd.Khim.Nauk, 1962,p.393.
26. K. DEHNICKE, Z.Anorg.Allg.Chem.,1961,309,266.
27. G.W.A. FOWLES, D.F. LEWIS et R.A. WALTON, J.Chem.Soc.(A),1968,p.1468.
28. E.AHLBORN , E. DIEMANN et A. MÜLLER, J.Chem.Soc.(D), 1972,p.378.
29. W.R. SCHEIDT, C. TSAI et J.L. HOARD, J.Amer.Chem.Soc.,1971,93,3867.
30. R.E. DREW et F.W.B. EINSTEIN,
    a) Inorg.Chem.,1972,11,1079;
    b) Inorg.Chem.,1973,12,829.
31. A.J. EDWARDS et P. TAYLOR, Chem.Commun.,1970,p.1474.
32. R.R. RYAN, S.H. MASTIN et M.J. REISFELD, Acta Cryst.,1971,B27,1270.
33. F.W.B. EINSTEIN, E. ENWALL, D.M. MORRIS et D. SUTTON, Inorg.Chem., 1971,10,678.
34. J.E. FERGUSSON, C.J. WILKINS et J.F. YOUNG, J.Chem.Soc.,1962,p.2136.
35. J.E. DRAKE, J. VEKRIS et J.S. WOOD, J.Chem.Soc.(A),1968,5,1000.
36. D. BRUINS et D.L. WEAKER, Inorg.Chem.,1970,9,130.
37. R.E. TAPSCOTT, R.L. BELFORD et I.C. PAUL, Inorg.Chem.,1968,7,356.
38. M.R. CAIRA, J.M. HAIGH et L.R. NASSI, J.Inorg.Nucl.Chem.,1972,34,3171.
39. K. DICHMANN, G. HAMER, S.C. NYBURG et W.F. REYNOLDS, Chem.Commun., 1970,p.1295.
40. B.F. STUDD et A.G. SWALLOW, J.Chem.Soc.(A),1968,p.1961.
41. N. SERPONE, P.H. BIRD, D.G. BICKLEY et D.W. THOMPSON, Chem.Commun., 1972,p.217.
42. G.D. SMITH, C.N. CAUGHLAN et J.A. CAMPBELL, Inorg.Chem.,1972,11,2989.
43. G. PEYRONEL, Gazz.Chim.Ital.,1941,71,620.
44. M. COLAPIETRO, A. VACIAGO, D.C. BRADLEY, M.B. HURSTHOUSE et I.F. RENDALL, Chem.Commun.,1970,p.743.
45. W. STROHMEIER, Struct.Bond.,1968,5,96.
46. F.P. DWYER, dans "Chelating Agents and Metal Chelates", Ed. F.P. DWYER et D.P. MELLOR, Academic Press,New-York,1964,1e édition.
47. R.D. JOHNSON et N.C. NIELSEN, dans "The Chemistry of the Coordination Compounds ", Ed.J.C. BAILAR Jr., Reinhold Publishing Corporation, New-York,1960,4e édition.
48. a) T.G. SPIRO et P. SALTMAN, Struct.Bond.,1969,6,116.
    b) J.M. WOOD et D.G. BROWN, Struct.Bond.,1972,11,47.
    c) J.B. NEILANDS, Struct.Bond.,1972,11,145.

49. C.S.G. PHILLIPS et R.J.P. WILLIAMS, traduit par V. HERAULT, "Chimie Minérale", Dunod,Paris,1971,1e édition,tome 2.
50. C.K. JØRGENSEN, "Inorganic Complexes", Academic Press, Londres,1963, 1e édition.
51. R.G. GARVEY, J.H. NELSON et R.O. RAGSDALE, Coord.Chem.Rev.,1968,3,375.
52. R.H. HOLM et F.A. COTTON, J.Amer.Chem.Soc.,1958,80,5658.
53. R.J.H. CLARK et W.P. ERRINGTON, J.Chem.Soc.(A),1967,p.258.
54. A. COLTON et J.H. CANTERFORD, "Halides of the first-row Transition Metals", Wiley Intersciences,Londres,1969,1e édition.
55. H.L. KRAUSS et W. HUBER, Chem.Ber.,1961,94,2864.
56. W.M. CARMICHAEL, D.A. EDWARDS, G.W. FOWLES et P.R. MARSHALL, Inorg.Chim.Acta,1967,1,93.
57. C.G. HULL et M.H.B. STIDDARD, J.Chem.Soc.,1966,p.1633.
58. R. KERGOAT et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.Chim.Fr.,1970,p.2932.
59. H.L. KRAUSS et G. GNATZ, Chem.Ber.,1962,95,1023.
60. K.H. AREND et H. SPECKER, Z.Anorg.Allg.Chem.,1964,333,18.
61. C. DJORDJEVIC et V. KATOVIC, Chem.Commun.,1966,8,224.
62. J.V. HATTON, Y. SAITO et W.G. SCHNEIDER, Canad.J.Chem.,1965,43,47.
63. W.P. GRIFFITH et T.D. WICKINS, J.Chem.Soc.(A),1967,p.675.
64. C. DJORDJEVIC et N. VULETIC, Inorg.Chem.,1968,7,1864.
65. R.J. WOODRUFF, J.L. MARINI et J.P. FALKER Jr., Inorg.Chem.,1964,3,687.
66. A.K. SENGUPTA et B.B. BHAUMICK, Sci.Cult.,1970,36,123.
67. A.K. SENGUPTA et B.B. BHAUMICK, Z.Anorg.Allg.Chem.,1971,384,251.
68. W.P. GRIFFITH et T.D. WICKINS, J.Chem.Soc.(A),1968,p.400.
69. P.G. SIMPSON, A. VINCIGUERRA et J.V. QUAGLIANO, Inorg.Chem.,1963,2,282.
70. S.K. MADAN et W.E. BULL, J.Inorg.Nucl.Chem.,1964,26,2211.
71. F.E. DICKSON, E.W. BAKER et F.F. BENTLEY, Inorg.Nucl.Chem.Lett., 1969,5,825.
72. Y. KAKIUTI, S. KIDA et J.V. QUAGLIANO, Spectrochim.Acta ,1963,19,201.
73. A.J. EDWARDS, D.R. SLIM, J. SALA-PALA et J.E. GUERCHAIS, C.R.Acad.Sci.,1973,276C,1377.
74. Y.Y. BUSLAEV, Y.V. KOKUNOV, V.A. BOCHKARYOVA et E.M. SHUSTOROVICH, J.Inorg.Nucl.Chem.,1972,34,2861.
75. W.P. GRIFFITH, J.Chem.Soc.(A),1969,p.211.

76. F.A. COTTON et R.M. WING, Inorg.Chem.,1965,4,867.
77. H. SIEBERT, Z.Anorg.Allg.Chem.,1954,275,225.
78. R. KERGOAT et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.Chim.Fr.,1972,p.1746.
79. A.K. SENGUPTA et B.B. BHAUMICK, J.Ind.Chem.Soc.,1971,48,293.
80. a) H.H. SISLER, J.D. BUSH et O.E. ACCOUNTIUS, J.Amer.Chem.Soc., 1948,70,3827;
    b) H.H. SISLER, W.C.L. MING, E. METTER et F.R. HURLEY, J.Amer.Chem.Soc., 1953,15,446.
81. H.H. SISLER, N. EL-JADIR et D.H. BUSH, J.Inorg.Nucl.Chem.,1961,16,257.
82. A.M. AKENA, D.S. BROWN et D.G. TUCK, Canad.J.Chem.,1971,p.1505.
83. N. BRNICEVIC et C. DJORDJEVIC, J.Less-Common Metals,1967,13,470.
84. W.P. GRIFFITH, Coord.Chem.Rev.,1970,5,459.
85. J. SELBIN, W.E. BULL et L.H. HOLMES Jr.,J.Inorg.Nucl.Chem.,1961,16,219.
86. H. MIMOUN, I. SEREE de ROCH et L. SAJUS, Bull.Soc.Chim.Fr.,1969,p.1481.
87. D.M.L. GOODGAME et F.A. COTTON, J.Chem.Soc.,1961,p.3735.
88. J.Y. CALVES et J.E. GUERCHAIS , à paraître.
89. D. FORSTER et D.M.L. GOODGAME, Inorg.Chem.,1965,4,717.
90. D. FORSTER et D.M.L. GOODGAME, Inorg.Chem.,1965,4,823.
91. P.A.W. DEAN et D.F. EVANS, J.Chem.Soc.(A),1967,p.698.
92. Y.Y. BUSLAEV, D.S. DYER et R.O. RAGSDALE, Inorg.Chem.,1967,6,2208.
93. D.C. BRADLEY et C.E. HOLLOWAY, J.Chem.Soc.(A),1969,p.282.
94. R.C. FAY et R.N. LOWRY, Inorg.Chem.,1967,6,1512.
95. N. SERPONE et R.C. FAY, Inorg.Chem.,1967,6,1835.
96. R.C. FAY et R.N. LOWRY, Inorg.Chem.,1970,9,2048.
97. N. SERPONE, P.H. BIRD et D.G. BICKLEY, J.Chem.Soc.(D),1972,p.217.
98. C.E. HOLLOWAY et A.E. SENTEK, Canad.J.Chem.,1971,49,519.
99. D.W. THOMSON, R.W. ROSSER et P.G. BARETT, Inorg.Nucl. Chem.Lett., 1971,7,931.
100. R.E. COLLIS, J.Chem.Soc.(A),1969,p.1895.
101. A.A. ALLRED et D.W. THOMPSON, Inorg.Chem.,1968,7,1196.
102. A. DOADRIO et C. MOLINA, An .Real.Soc.Esp.Fis.Quim.,1970,66,253.
103. A.V. SAVISTKII et S.Y. SKACHILOVA, Zh.Obshch.Khim.,1971,41,1308.
104. J.P. FACKLER Jr., dans " Progress in Inorganic Chemistry", Ed. F.A. COTTON, Interscience Publishers, New-York,1966,1ère édition,vol.7.
105. H. FUNK, W. WEISS et M. ZEISING, Z.Anorg.Allg.Chem.,1958,296,36.

106. A. DOADRIO et A. GARCIA-CARRO, An.Real.Soc.Esp.Fis.Quim.,1964,60,495.

107. G.W.A. FOWLES et J.L. FROST, J.Chem.Soc.(A),1967,p.671.

108. L.V. INTERRANTE, Inorg.Chem.,1968,7,943.

109. K. NAKAMOTO, P.J. Mc CARTHY, A. RUBY et A.E. MARTELL,J.Amer.Chem.Soc., 1961,83,1066.

110. D.M. ADAMS, "Metal-ligand and Related Vibrations", Arnold Publishers Ltd, Londres,1967,1e édition.

111. J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.G. BERNSTEIN, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", 1e édition, Mc Graw-Hill Book Company,Inc., New-York,1959.

112. C.E. MICHELSON, D.S. DYER et R.O. RAGSDALE, J.Chem.Soc.,(A),1970,2296.

113. D.S. DYER et R.O. RAGSDALE, Inorg.Chem.,1967,6,8.

114. R.S. BORDEN et R.N. HAMMER, Inorg.Chem.,1970,9,2004.

115. R.S. BORDEN, P.A. LOEFFLER et D.S. DYER, Inorg.Chem.,1972,11,2481.

116. R. KERGOAT, J.M. MAUGUEN et J.E. GUERCHAIS, J.Inorg.Nucl.Chem., 1973,35,3970.

117. J.Y. CALVES, R. KERGOAT et J.E. GUERCHAIS, C.R.Acad.Sci.,1972,275C,1423.

118. a) J.Y. CALVES et J.E. GUERCHAIS, (à paraître)
b) J.Y. CALVES, Thèse 3e cycle, Brest,1973.

119. D.S. DYER et R.O. RAGSDALE, Inorg.Chem.,1969,8,1116.

120. R.O. RAGSDALE et B.B. STEWART, Inorg.Chem.,1963,2,1002.

121. M. MORI, M. SHIBATA, E. KYUNO et S. ITO, Bull.Chem.Soc.Jap.,1956,29,304.

122. R. VIALLET, C.R.Acad.Sci.,1961,252,1789.

123. A. PICCINI, Gazz.Chim.Ital.,1887,17,479.

124. A. PICCINI, a) Z.Anorg.Chem.,1895,10,438;
b) C.R.Acad.Sci.,1883,97,1064.

125. E. WENDLING et J. de LAVILLANDRE, Bull.Soc.Chim.Fr.,1967,6,2142.

126. J. MÜHLEBACH, K. MÜLLER et G. SCHWARZENBACH, Inorg.Chem.,1970,9,2381.

127. D. SCHWARZENBACH, a) Inorg.Chem.,1970,9,2391.
b) Helv.Chim.Acta,1972 ,55,2990.

128. G. BRUN, Rev.Chim.Miner.,1968,5,899.

129. a) W.P. GRIFFITH et T.D. WICKINS, J.Chem.Soc.(A),1968,p.397;
b) J.H. BAYSTON et H.E. WINFIELD, J.Catal.,1964,3,123;
c) A. MITSCHLER, J.M. LE CARPENTIER et R. WEISS,Chem.Commun.,1968,20,1260.

130. a) A.A. SCHILT et R.C. TAYLOR, J.Inorg.Nucl.Chem.,1959,9,211.
b) D.H. BUSCH et J.C. BAILAR Jr.,J.Amer.Chem.Soc., 1956,78,1137.
c) N.P. CRAWFORD et A. MELSON, J.Chem.Soc.(A),1969,p.427.
d) C.P. SINHA, Spectrochim.Acta,1964,20,879.

131. K. NAKAMOTO, J. FUJITA, S. TANAKA et M. KOBAYASHI, J.Amer.Chem.Soc., 1957,79,4904.

132. K. NAKAMOTO, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, New-York,1963,1e édition.

133. a) D.C. FLINT et D.M.L. GOODGAME, J.Chem.Soc.(A),1967,p.1718;
b) C.G. BARRACLOUGH et M.L. TOBE, J.Chem.Soc.,1961,p.1933.

134. Y.Y. BUSLAEV, V.A. BOCHKAYEVA et N.S. NIKOLAEV, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk,1962,p.388.

135. O. SCHMITZ-DUMONT et B. ROSS, Z.Anorg.Allg.Chem.,1966,342,82.

136. A.M. SYCH et V.P. DEM'YANENKO, Russ.J.Inorg.Chem.,1971,16,1593.

137. D.C. BRADLEY, Advanc. in Chem.Ser.,1959,23,10.

138. a) R.C. MEHROTRA, Inorg.Chim.Acta,1967,1,99.
b) R.C. MEHROTRA et A. MEHROTRA, Inorg.Chim.Acta,1971,5,127.

139. A. KAWASAKI et M. KATSUTA, Japan.Kokai,73 23,884 (C1.26 (3) C 112), 28 mars 1973, appl.71 58,160, 31 juillet 1971.

140. A. PRIOLA, S. CESCA et G. FERRARIS, Ger.Offen.2,257,479,(C1.C08f), 30 mai 1973, Ital.Appl.317,26A/71, 26 novembre 1971.

141. Y. SAITO, M. SUZUKI et T. HASHIMOTO, Japan.Kokai 73 44,362 (C1.25(5) K 421 , 25(9) A11, 25(5) K1), 26 janvier 1973, appl. 71 78, 766, 8 octobre 1971.

142. R. FELD et P.L. COWE, "The organic chemistry of titanium", Butterworths, Londres,1965, 1ère édition.

143. E. BERGER et J.L. DERROITE, Ger.Offen.2,259,516 (C1.C 08f), 14 juin 1973, Luxembourg, Appl.64,420, 8 décembre 1971.

144. C.G. BARRACLOUGH, D.C. BRADLEY, J. LEWIS et I.M. THOMAS, J.Chem.Soc., 1961,p.2601.

145. N. VULETIC et C.DJORDJEVIC, J.Chem.Soc.(A),1972,p.2322.

146. C.D. FLINT et M. GOODGAME, J.Chem.Soc.(A),1970,p.442.

147. H. SIEBERT, "Anwendungen der schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie",Springer-Verlag, Berlin,1966, 1ère édition.

148. G. CONTRERAS et R. SCHMIDT, J.Inorg.Nucl.Chem.,1970,32,1295.

149. Y.Y. KHARITONOV, G.V. TSINTSADZE et M.A. PORAI-KOSHITS, Dokl.Akad. Nauk SSSR,1965,160,1351.
150. W.A. BAKER Jr et H.M. BOBONICH, Inorg.Chem.,1964,3,1184.
151. J.L. BURMEISTER, Coord.Chem.Rev.,1968,3,225.
152. F. BASOLO, W.H. BADDLEY et J.L. BURMEISTER, Inorg.Chem.,1964,3,1202.
153. J.A. IBERS, Nature,1963,197,686.
154. R.D. WITTERS et C.D. CAUGHLAN, Nature,1965,205,1312.
155. I.V. KRIVOSHEI, a) Zh.Strukt.Khim.,1963,4,757.
b) Zh.Strukt.Khim.,1966,7,430.
156. K. WATENPAUGH et C.N. CAUGHLAN, Inorg.Chem.,1967,6,963.
157. W. DILTHEY, Ber.,1904,37,588.
158. D.M. PURI et R.C. MEHROTRA, J.Ind.Chem.Soc.,1962,39,447.
159. R.C. MEHROTRA et R.A. MISRA, Ind.J.Chem.,1965,3,500.
160. D.C. BRADLEY, Coord.Chem.Rev.,1967,2,299.
161. a) A. FELTZ, Z.Anorg.Allg.Chem.,1964,334,186.
b) D.M. PURI et R.C. MEHROTRA, J.Ind.Chem.Soc.,1962,39,499.
162. D.W. THOMPSON, W.R.C. MUNSLEY et V.T. HARRIS, Inorg.Chem.,1973,12,2190.
163. L. DUBICKI, C.M. HARRIS, E. KOKOT et R.L. MARTIN, Inorg.Chem., 1966,5,93.
164. B.N. FIGGIS et D.J. MARTIN, Inorg.Chem.,1966,5,100.
165. R.C. AGGARWAL et A.K. SRIVASTAVA, Ind.J.Chem.,1967,5,627.
166. G. PANNETIER, A. MBOME et N. PLATZER, J.Less-Common Metals,1971,23,470.
167. H.L. RILEY, J.Chem.Soc.,1929,p.1307.
168. M.J. SCHMELZ, I. NAKAGAWA, S. MIZUSHIMA et J.V. QUAGLIANO, J.Amer.Chem.Soc., 1959,81,287.
169. W. LAPRAIK, Chem.News,1893,67,219.
170. W. THOMAS, J.Chem.Soc.,1921,119,1143.
171. D.N. SATHYANARAYANA et C.C. PATEL, Bull.Chem.Soc.Jap.,1967,40,794.
172. D.N. SATHYANARAYANA et C.C. PATEL, J.Chem.,1968,6,523.
173. D.N. SATHYANARAYANA et C.C. PATEL, J.Inorg.Nucl.Chem.,1968,30,207.
174. V.T. KALINNIKOV, V.V. ZELENTSOV et M.N. VOLKOV, Izv.Vyssh.Ucheb.Zaved. Khim.Khim.Tekhnol.,1966,9,729.
175. C.J. BALLHAUSEN et H.B. GRAY, Inorg.Chem.,1962,1,111.
176. J. SELBIN et L. MORPUGO, J.Inorg.Nucl.Chem.,1965,27,673.
177. A. SYAMAL, Z.Anorg.Allg.Chem.,1970,373,204.

178. D.N. SATHYANARAYANA et C.C. PATEL, J.Sci.Ind.Res.,1968,27,348.
179. G.E. FORM et E.S. RAPER., Chem.Comm.,1972,p.945.
180. A.A. IVAKIN, E.M. VORONOVA et L.V. CHASCHINA, Zh.Neorg.Khim., 1970,15,1939.
181. A.A. IVAKIN et E.M. VORONOVA, Tr.Inst.Khim.,Akad.Nauk SSSR,Ural.Filial., 1970,17,139.
182. E.M. VORONOVA et A.A. IVAKIN, Zh.Neorg.Khim.,1069,14,1564.
183. F.G. MANN, J.Chem.Soc.,1928,p.890.
184. M. CALVIN et K.W. WILSON, J. Amer.Chem.Soc.,1945,67,2003.
185. C.G. BARRACLOUGH, J. LEWIS et R.S. NYHOLM, J.Chem.Soc.,1959,p.3552.
186. K.L. SCOTT, K. WIEGHARDT et A.G. SYKES, Inorg.Chem.,1973,12,655.
187. C. ANDRADE et H. TAUBE, Inorg.Chem.,1966,5,1087.
188. S.F. TING, H. KELM et G.M. HARRIS, Inorg.Chem.,1966,5,696.
189. P.T. CHENG, B.R. LOESCHER et S.C. NYBURG, Inorg.Chem.,1971,10,1275.
190. F. MAZZI et C. GARAVELLI, Period.Mineral.,1957,26,269.
191. M.G.B. DREW, G.W.A. FOWLES et D.F. LEWIS, Chem.Comm.,1969,p.876.
192. L. CAVALCA, A. CHIESI VILLA, A. GAETANI MANFREDOTTI, A. MANGIA et A.A.G. TOMLINSON, J.Chem.Soc.(A),1971,p.391.
193. A.C.SKAPSKI, J.Y. CALVES et J.E. GUERCHAIS (à paraître).
194. F. LE FLOCH, J. SALA-PALA et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.Chim.Fr., (à paraître).
195. P.A. KILTY et D. NICHOLLS, J.Chem.Soc.(A),1966,p.1175.
196. P.A. KILTY et D. NICHOLLS, J.Chem.Soc.,1965,p.4915.
197. A. TURCO, C. PECILE et M. NICOLINI, J.Chem.Soc.,1962,p.3008.
198. N.F. CURTIS, a) J.Chem.Soc.,1963,p.4109.
b) J.Chem.Soc.(A),1968,p.1584.
199. P.A.W. DEAN et D.F. EVANS, J.Chem.Soc.(A),1970,p.2569.
200. R.M. BADGER, a) J.Chem.Phys.,1934,2,128.
b) J.Chem.Phys.,1935,3,710.
201. J. COETZER, Acta Cryst.,1970,B26,872.
202. A.C. HAZELL, J.Chem.Soc.,1963,p.5745.
203. R.L. DUTTA et S. GHOSH, J.Ind.Chem.Soc.,1967,44,306.
204. D. NICHOLLS et D.N. WILKINSON, J.Chem.Soc.(A),1970,7,1103.
205. G. CHARLOT, "Les méthodes de la Chimie Analytique, Analyse Quantitative Minérale", Masson et Cie, Paris,1966,5ème édition.
206. M.Th. YOUINOU, F. PETILLON et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.Chim.Fr., 1968,1,40.

207. J. LEWIS et R.G. WILKINS,"Modern Coordination Chemistry", Intersciences Publishers, Inc.,New-York,1964, 1ère édition.

208. P.W. SELWOOD, "Magnetochemistry", Intersciences Publishers,Inc., New-York,1964,1ère édition.

209. A.J. EDWARDS, D.R. SLIM, J. SALA-PALA et J.E. GUERCHAIS, (à paraître).

210. J. FUJITA, A.E. MARTELL et K. NAKAMOTO, J.Chem.Phys.,1962,36,324.

Vu

Le Président du Jury :

M. L. BELLON

Vu

Le Directeur de
l'U.E.R. Sciences
Exactes et Naturelles :

Mme J. COURTOT

Vu et permis d'imprimer

BREST le 22 janvier 1973

Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale :

M. J. QUERRE